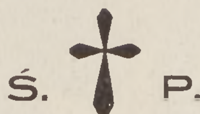
PRZEMYSŁ NAFTOWY

DWUTYGODNIK

ORGAN KRAJOWEGO TOWARZYSTWA NAFTOWEGO WE LWOWIE

Rok XIII | 25 sierpnia 1938 r. | Zeszyt 16

Ś.  P.

Tadeusz Chłapowski

Prezes Krajowego Towarzystwa Naftowego

Prezes Izby Pracodawców w Przemyśle Naftowym, Członek Zarządu i Dyrektor Kopalń S. A. „Galicja“, Pełnomocnik Tow. Naft. „Limanowa“, Dyrektor Francusko-Polskiego Towarzystwa Górniczego, Prezes Rady Nadzorczej Rafinerii „Bracia Haber“, b. Marszałek powiatu drohobyckiego, b. Komisarz Rządowy m. Borysławia,

Kawaler Krzyża Oficerskiego „Polonia Restituta“

urodzony dnia 7 lutego 1870 r. w Sośnicy w Wielkopolsce, zmarł zaopatrzony św. Sakramentami dnia 17 sierpnia 1938 r. w Krakowie

Pogrzeb odbył się w sobotę, dnia 20 bm. w Krakowie na Cmentarzu Rakowickim, o czym zawiadamia

Prezydium, Wydział i Dyrekcja Krajowego Tow. Naftowego



Śp. Prezes Tadeusz Chłapowski

Śp. Prezes Tadeusz Chłapowski

Dnia 17 sierpnia br. rozeszła się żałobna wiadomość, iż Prezes Krajowego Towarzystwa Naftowego śp. Tadeusz Chłapowski zakończył życie w sanatorium w Krakowie. Wiadomość ta wywarła w całym naszym przemyśle naftowym wstrząsające wrażenie, — ubył bowiem z naszych szeregów jeden z ostatnich twórców tego przemysłu, którego nazwisko na zawsze związane zostanie z historią rozwoju przemysłu naftowego w Polsce.

Niezwykła była kariera życiowa śp. Prezesa Chłapowskiego. Śp. Prezes Chłapowski urodził się dnia 7 lutego 1870 r. w Sośnicy w Wielkopolsce. Do gimnazjum uczęszczał w Ostrowiu i na Śląsku, gdzie zdaje maturę. Następnie wstępuje do wojska, służąc w pruskim pułku ułanów wrocławskich. Nie mogąc pogodzić swych poglądów i polskich przekonań z mundurem pruskiego kawalerzysty, występuje z wojska w roku 1896 i postanawia sam o własnych siłach pokierować dalszą swą karierą życiową.

Wybiera przemysł naftowy i nie waha się rozpocząć pracę jako zwykły robotnik na kopalni w Krygu-Dominikowicach, w powiecie gorlickim. Stamtąd przechodzi jako pomocnik szybowy do firmy „Wolski i Odrzywolski" w Grąziowej pod Ustrzykami, gdzie zostaje wiertaczem i pracuje do połowy 1898 r. Następnie wyjeżdża do Rumunii, gdzie w Tow. „Steaua Romana" pracuje przez półtora roku jako wiertacz, a następnie jako kierownik kopalń do r. 1901. Duże zdolności i niezmordowana praca zwracają uwagę przełożonych śp. Chłapowskiego. Z Rumunii zostaje zaangażowany do Belgii, gdzie jako kierownik odwierca trzy szyby za węglem do głębokości 1000 m, a stąd zostaje w r. 1904 zaangażowany w charakterze kierownika kopalń przez Spółkę Akcyjną „Galicja". Po tragicznej śmierci Dyrektora R. Adamowskiego powołany został przez Tow. „Galicja" na stanowisko Dyrektora kopalń tego przedsiębiorstwa w Borysławiu.

Objąwszy dyrekturę Tow. „Galicja" w marcu 1907 r. zastał tę firmę w postaci małego przedsiębiorstwa, które następnie jako Dyrektor kopalń i członek Rady Nadzorczej, a potem jako Członek Zarządu tej Spółki, rozwija do rzędu jednej z największych firm kopalnianych w naszym przemyśle naftowym, Tej niewielkiej firmie, o niezbyt szerokim zakresie działania, potrafił śp. Dyrektor Chłapowski nadać odrazu właściwy kierunek rozwoju, a olbrzymi rozmach wiertniczy, pionierska inicjatywa oraz żelazna wytrwałość śp. Dyr. Chłapowskiego dała obfity plon. Firma, która początkowo miała kopalnie w Schodnicy, założone tam jeszcze przez „The Anglo Galician Oil Co Ltd.", rozszerzyła je potem na Borysław, Tustanowice i inne gminy pow. drohobyckiego, a wreszcie na Mraźnicę, której odkrycie, jako obfitego rejonu głębokiej ropy, jest w dużej mierze zasługą śp. Dyr. Chłapowskiego.

Jako zwolennik postępu technicznego wprowadza śp. Zmarły szereg ulepszeń na kopalniach swej firmy. Tak więc „Galicja" jako jedna z pierwszych elektryfikuje swe kopalnie. W roku 1923 montuje S. A. „Galicja" pierwszą w Polsce gazoliniarnię, produkującą gazolinę na zasadzie węgla aktywnego. Dalej idą rekordy wiertnicze: szyb „Andrzej" w Mraźnicy, odwiercony do głębokości 2 011 m, który był do roku 1931 najgłębszym szybem naftowym w Europie. Nie mniejszym sukcesem było odwiercenie szybu „Galicja-Bitumen" Nr 1 w Mraźnicy, którego dokonano przy zastosowaniu systemu kanadyjsko-linowego w rekordowym czasie jednego roku, doprowadzając szyb do głębokości 1 670 m. Wprowadza dalej śp. Zmarły na szeroką skalę stosowanie pomp wgłębnych do eksploatacji ropy. Uruchomienie kopalń S. A. „Galicja" w Grabownicy, Krośnie i Strachocinie było wyłączną zasługą śp. Dyr. Chłapowskiego. Równocześnie jako Dyrektor siostrzanej firmy „Francusko-Polskie Towarzystwo Górnicze" S. A. rozwija intensywny ruch kopalniany w Zagłębiu bitkowskim oraz w Majdanie, Rosulnej, a następnie w Perehińsku.

W r. 1909 był śp. Dyr. Chłapowski jednym z współzałożycieli Izby Pracodawców w Przemyśle Naftowym w Borysławiu, piastując następnie od roku 1914 do chwili zgonu godność jej Prezesa.

W czasie wybuchu wojny światowej wyjeżdża śp. Dyr. Chłapowski do Wiednia. Tęskniąc jednak za swym warsztatem pracy, za który czuje się odpowiedzialny, wraca przez Rumunię do Borysławia, zajętego przez wojska rosyjskie. Gdy wojska te przy swym odwrocie podpalają Tustanowice, nie bacząc na niebezpieczeństwo, ratuje osobiście powierzone sobie kopalnie.

Po powrocie wojsk austriackich i za rządów wojskowych w zagłębiu rozwija śp. Zmarły żywą działalność, chroniąc swym autorytetem i powagą szereg osób przed represjami.

Po reaktywowaniu działalności Krajowego Towarzystwa Naftowego, przerwanej na parę lat wypadkami wojennymi, wybrany został śp. Chłapowski przez aklamację w dniu 10 czerwca 1917 roku wiceprezesem Krajowego Tow. Naftowego we Lwowie, reprezentującego od lat kilkudziesięciu całość przemysłu naftowego w Polsce.

Nadchodzi okres walk o Małopolskę Wschodnią i okupacji ukraińskiej Borysławia. Śp. Dyr. Chłapowski pozostaje na miejscu i broni jak może swego warsztatu pracy. Podejrzany politycz-

nie, szykanowany przez władze ukraińskie, nękany ciągle powtarzającymi się rewizjami, trwa jednak nadal na powierzonym Mu posterunku. Otrzymuje wreszcie poufną wiadomość, iż nakaz Jego aresztowania i deportacji został już wydany; przed samym wtargnięciem szukających Go żołnierzy uchodzi do Schodnicy, gdzie ukrywa się przez jakiś czas wespół z śp. Dyr. Leonem Mikuckim, po czym przedziera się przez góry na Węgry. Równocześnie z wkraczającymi wojskami polskimi powraca śp. Chłapowski do Borysławia, rozpoczynając pracę w wolnej już ojczyźnie.

Jak żywą była ta praca, jak wielkie położył w niej śp. Dyr. Chłapowski zasługi i jak wielkie były Jego walory osobiste, świadczy o tym najlepiej fakt, iż po śmierci Prezesa Krajowego Towarzystwa Naftowego śp. senatora Długosza, przemysł naftowy ofiarował Mu jednogłośnie godność Prezesa tego Towarzystwa, dając tym samym dowód, iż na to trudne i odpowiedzialne stanowisko nie widzi odpowiedniejszej osoby.

Ogromne doświadczenie fachowe, inicjatywa, odwaga osobista, poczucie odpowiedzialności, wreszcie tężyzna moralna i fizyczna — to dalsze cechy charakteru śp. Zmarłego. Miał śp. Prezes Chłapowski tzw. „szczęśliwą rękę", ale ile w tym było zaciętej pracy, jaka szybkość decyzji i jaka ostrożność w działaniu! Jest rzeczą znamienną, że własny sukces nigdy nie wyprowadzał Go z równowagi. Daleki od nieostrożnego optymizmu, skromny i nie zapominający o współzasłudze swych podwładnych, zwykł był przecinać pochwały krótkim zwrotem: „to nie ja odwierciłem, tylko kierownik".

Toteż kontakt z podwładnymi stanowi osobny rozdział działalności śp. Prezesa Chłapowskiego. Sprawiedliwy i dobry, czuły na niedolę ludzką, szanował w każdym człowieka, a te cechy charakteru przywiązały do śp. Prezesa Chłapowskiego wszystkich, którzy u Jego boku pracowali. Niezwykły wpływ posiadał śp. Zmarły na robotników. Ludzkość i wyrozumiałość oraz umiejętność podejścia do robotnika sprawiły, iż śp. Prezes Chłapowski cieszył się wśród szerokich rzesz robotniczych ogólnym szacunkiem i głęboką sympatią.

Żywo interesuje się śp. Zmarły pracą kulturalną, filantropijną i społeczną. Ochronki i sierocińce w Zagłębiu mają w Nim wypróbowanego protektora. W latach od 1915 do 1917 jest Komisarzem Rządowym miasta Borysławia, od r. 1917 do 1932 Wicemarszałkiem powiatu drohobyckiego, zaś w roku 1923 do 1924 Marszałkiem powiatu. W r. 1924 odznaczony zostaje, jako Prezes Izby Pracodawców, krzyżem oficerskim orderu „Polonia Restituta" za zasługi, położone na polu pracy samorządowej, społecznej i filantropijnej.

*

Wiadomość o zgonie śp. Prezesa Chłapowskiego wywarła w całym naszym przemyśle naftowym przygnębiające wrażenie. Krajowe Towarzystwo naftowe otrzymało i ciągle jeszcze otrzymuje telegramy i listy z kondolencjami od Władz, Instytucyj, Organizacyj, Zrzeszeń, Firm i szeregu osobistości z powodu bolesnej straty, jaką poniosło przez śmierć śp. Prezesa Chłapowskiego. Pogrzeb Zmarłego, który się odbył dnia 20 sierpnia w Krakowie, był jedną wielką manifestacją żałobną naszego przemysłu naftowego. Imieniem Ministerstwa Przemysłu i Handlu wziął udział w pogrzebie Naczelnik Wydziału Nafty inż. Henryk de Salomon Friedberg, Wyższy Urząd Górniczy reprezentował Prezes inż. J. Mokry, Władze administracyjne starosta drohobycki Wehrstein, jawili się delegaci wszystkich Organizacyj naftowych, a więc: Krajowego Towarzystwa Naftowego, Izby Pracodawców w Przemyśle Naftowym, Związku Polskich Przemysłowców Naftowych, Polskiego Eksportu Naftowego, Związku Polskich Producentów i Rafinerów Olejów Mineralnych i „Pioniera", dyrekcje i reprezentanci przedsiębiorstw naftowych, wreszcie liczne grono Przyjaciół i Kolegów Zmarłego, którzy przybyli ze wszystkich stron, by oddać ostatnią przysługę śp. Prezesowi Chłapowskiemu, a w końcu liczne delegacje robotnicze.

Pogrzeb rozpoczął się odprawieniem modłów przy zwłokach w Kościele O. O. Kapucynów, po czym wyruszył długi kondukt pogrzebowy z delegacjami robotniczymi, niosącymi wieńce, na czele. Na cmentarzu Rakowickim, gdzie prowizorycznie pochowano Zmarłego, przemówił nad mogiłą jako pierwszy Naczelnik Friedberg, podnosząc w dłuższym przemówieniu zasługi śp. Prez. Chłapowskiego. Imieniem Krajow. Towarzystwa Naftowego i Izby Pracodawców złożył hołd Zmarłemu Prezesowi prof. Z. Bielski. Z kolei pożegnał śp. Dyr. Chłapowskiego imieniem Tow. „Galicja" dyrektor kopalń tego Towarzystwa inż. M. Łodziński, a w imieniu urzędników technicznych i administracyjnych tej Firmy przemawiał kierownik Popiel. Imieniem Związku Polskich Przemysłowców Naftowych przemawiał Dyr. Longchamps, żegnając Zmarłego, jako jednego ze starych nafciarzy. Jako ostatni przemawiał imieniem robotników p. Haluch, podnosząc w swym przemówieniu żal robotników naftowych, którzy w osobie Zmarłego stracili sprawiedliwego i życzliwego opiekuna, umiejącego zawsze łagodzić konflikty i znaleźć wyjście z najtrudniejszej sytuacji.

Po odprawieniu ostatnich modlitw złożono trumnę do grobowca, a niezliczona ilość wieńców, która go pokryła, była wymownym świadectwem tego, że odszedł od nas Człowiek nie tylko szanowany, ale i kochany przez wszystkich, którzy kiedykolwiek z Nim się zetknęli

Niechaj po utrudzonym życiu odpoczywa w pokoju!

O. W. WYSZYŃSKI
Oddz. geol. S. A. „Pionier"

Wyniki najnowszych prac poszukiwawczych na Przedgórzu

Referat wygłoszony na X Zjeździe Naftowym odbytym we Lwowie w dn. 28 i 29 maja 1938 r.

Od chwili ostatniego Zjazdu Naftowego nasze wiadomości o przedgórzu znacznie się wzbogaciły. Poza cennymi zdobyczami z dziedziny geologii, o zasadniczym znaczeniu dla wytknięcia kierunku dalszych eksploracji, mamy do zanotowania szereg odkryć o znaczeniu przemysłowym. O ile przed dwoma laty mogliśmy jedynie mówić o hipotezach, to obecnie, dzięki wykonanym wierceniom, mamy stwierdzone fakty. Jest zatem na czasie zestawienie bilansu naszych najnowszych odkryć i wyciągnięcie wniosków dalszej akcji poszukiwawczej. Obiektywnie stwierdzić należy, że obszar 20 000 km^2 przedgórza, które do niedawna były prawie białą kartą, został rozpoznany dzięki konsekwentnie prowadzonym pracom S-ki Akc. „Pionier", przy udziale „Polminu", „Małopolski" i „Gazoliny".

Nie biorąc pod uwagę prac, wykonanych przez inne towarzystwa, sama Ska Akc. „Pionier" w latach ostatnich od 1935—1937 r. skartowała 7 000 km^2. Niezwykle intensywnie przeprowadzane były również badania geofizyczne, co wyraża się w skartowaniu sejsmicznym przeszło 9 000 km^2. Podobnie wielki wysiłek wykonano przy badaniach magnetycznych i grawimetrycznych.

Równolegle z pracami geologiczno-geofizycznymi wykonano przeszło 100 wierceń rdzeniowych. Wszystkie te nowoczesne metody badawcze, wprowadzone do naszego przemysłu naftowego, podniosły znacznie poziom naszych prac poszukiwawczych, tak że dzisiaj zasięgają naszej rady w kwestiach eksploracyjnych przedgórza nawet nasi sąsiedzi.

Wyniki tej akcji poszukiwawczej w stosunku do szczupłych środków stojących do dyspozycji całego przemysłu należy ocenić już dzisiaj jako dodatnie, znaczenie zaś dla przemysłu będzie można ująć dopiero z perspektywy lat.

W tej chwili praktycznym wynikiem prac przygotowawczych jest wydzielenie i sprecyzowanie granic na przedgórzu 3 prowincyj, różniących się ciężarem gatunkowym pod względem możliwości poszukiwawczych. Są to:

a) przykarpacka formacja solna,
b) antyklinorium warstw stebnickich i
c) torton.

Strefa pierwsza przykarpackiej formacji solnej przedstawia największe możliwości napotkania złóż ropy, zarazem jednak największe trudności dla szczęśliwego założenia wierceń poszukiwawczych.

Istnieją wszelkie dane, przemawiające za istnieniem złóż ropy w przykarpackiej formacji solnej typu borysławskiego. Poza naturalnymi wyciekami prawie wszystkie płytkie wiercenia wykonane w tej strefie napotkały ślady ropy. Nie będzie przesady w stwierdzeniu, że ta najbardziej obiecująca strefa jest dotąd głębokimi wierceniami nietknięta. Odnosi się to nie tylko do obszarów, leżących na przedłużeniu Borysławia, ale również do najbliższych okolic fałdu borysławskiego. Studia porównawcze uczą nas, że wielkie nagromadzenia złóż ropnych mają najczęściej rozłożenie wgłąb. Przy obecnych możliwościach technicznych, gdzie wiercenia eksploracyjne poniżej 3 000 głębokości nie przedstawiają trudności, narzuca się w pierwszym rzędzie konieczność głębokich wierceń poszukiwawczych dla eksploracji kompleksów zalegających w spągu fałdu borysławskiego. Drugie zagadnienie eksploracyjne odnosi się do zbadania dygitacyj brzeżnych wgłębnego fałdu borysławskiego. Zdaje się rzeczą logiczną i nie wymagającą dalszego uzasadnienia, że powtórzenia fenomenu Borysławia należy szukać przede wszystkim w najbliższej okolicy Borysławia. Ale i poza obszarem Borysławia szczegółowe najnowsze badania w przykarpackiej formacji solnej stwierdziły istnienie homologu borysławskiego na przedłużeniu w kierunku północno-zachodnim, a mianowicie w okolicy Sambora, gdzie odkryto smugę przykarpackiej formacji solnej, których budowa nie wyklucza istnienia wgłębnego fałdu.

Na przedłużeniu południowo-wschodnim Borysławia, poza pracami „Polminu" w okolicy Doliny i akcją wiertniczą prowadzoną przez „Galicję" w okolicy Staruni—Dźwiniacza, wykonał „Pionier" poważne prace eksploracyjne na obszarze przykarpackiej formacji solnej w okolicy Niebyłowa. Przy pomocy konsekwentnie zakładanych otworów rdzeniowych i przy użyciu sztucznych wkopów, wyjaśniona została sytuacja geologiczna okolic Niebyłowa. Dawne koncepcje, według których wysad Majdanu zanurzał się w kierunku północnym, tworząc nasunięcie analogiczne do okolic Borysławia, uległy zupełnemu przeobrażeniu. Stwierdzono mianowicie, że mamy w Niebyłowie szereg łusek. Na jednej podjęto ostatnio eksploatację płytkich złóż w formacji menilitowei. W świetle zatem zebranych dotychczas faktów wykazuje obszar Niebyłowa analogię nie ze złożem borysławskim ale raczej ze złożem bitkowskim. Prace poszukiwawcze na tym odcinku prowadzone są dalej w sposób konsekwentny.

Jak zatem z pobieżnego tego zestawienia wynika, prace poszukiwawczo-przygotowawcze na odcinku przykarpackiej formacji solnej posunęły się w ostatnich latach znacznie naprzód.

W strefie drugiej — antyklinorialnej — uzupełniające prace badawcze, wykonane w ostatnich dwóch latach, nie dały pozytywnych danych, zachęcających do dalszych prac poszukiwawczych. Potężna strefa tych utworów, poza tym, że nie wykazuje żadnych śladów węglowodorów, jest tektonicznie niezwykle silnie zaburzona, co potwierdziło również i głębokie wiercenie wykonane przez Koncern „Małopolska" przy udziale „Pioniera" w Gajach Niżnych. Otwór ten, doprowadzony do głębokości 1 504 m, przebił serię warstw stebnickich, składającą się z zasolonej serii marglistej i iłów różowych z wtrąceniami piaskowców. Zupełny brak śladów węglowodorów, jak również charakter tektoniczny, przemawia za tym, by chwilowo odłożyć na plan dalszy poszukiwania przy pomocy głębokich wierceń w tej strefie i skoncentrować wiercenia poszukiwawcze na innych elementach przedgórza.

Pozostaje do omówienia zewnętrzna strefa tortońska. Na obszarze tej jednostki dokonano ostatnio ważnych odkryć o pierwszorzędnym znaczeniu dla całokształtu naszej polityki energetycznej, a poza tym dla dalszych prac poszukiwawczych za złożami ropy.

W pierwszym rzędzie stwierdzono, że strefa węglowodorów gazowych, dotąd odkrytych, łączy się ściśle z określonym zjawiskiem geologicznym, a mianowicie że złoża gazu przywiązane są do strefy kontaktu anormalnego nasunięć warstw stebnickich na serię tortońską.

Hipoteza robocza, postawiona przed kilkoma laty, znalazła swoje potwierdzenie w ostatnio wykonanych wierceniach. I tak w Königsau, w otworze S. A. „Pionier" „Mazur 1" przebito 296 m zdyslokowanych, silnie zaburzonych warstw stebnickich, pod którymi zalega prawie że horyzontalnie seria ilasto-piaszczysta, o wieku tortońskim stwierdzonym paleontologicznie. Podobne warunki geologiczne stwierdzono w odniesieniu do złóż gazowych Daszawy, Balicz i Opar. Również i złoża gazowe okolic Kosowa znajdują się w strefie kontaktu anormalnego warstw stebnickich i tortonu. Odkryta na tym obszarze gazowa seria tortońska buduje bardzo regularne płasko zalegające spiętrzenie, o rozmiarach i kształtach dotąd u nas po raz pierwszy stwierdzonych. Porównując strukturę kosowską z Karpatami, gdzie przyzwyczailiśmy się do wąskich i stromych fałdów, widzimy, że odkrycie struktur typu kosowskiego jest jednym z momentów przemawiających za dalszą konsekwentną akcją poszukiwawczą w strefie zewnętrznej przedgórza.

Dotąd stwierdzono na spiętrzeniu kosowskim jedynie płytkie horyzonty gazowe, z których eksploatuje się obecnie gazy dla popędu kopalni w Wierzbowcu. Zasoby gazowe kategorii sprawdzonej płytkich otworów w Wierzbowcu wynoszą dzisiaj około 200 milionów m^3 gazu. Ze względu na regularne występowanie płytkich horyzontów należy przyjąć, że i dolne piaskowce, stwierdzone w głębokim wierceniu „Hucuł", będą zawierały gazy o znaczeniu przemysłowym. Sprawa ta będzie wyjaśniona po ukończeniu wiercenia głębokiego „Hucuł", doprowadzonego do 1 420 m. W otworze tym do głębokości 1 320 m przewiercono spokojnie zalegającą serię tortońską, a poniżej napotkano kompleks anhydrytowo-solny. Doprowadzenie tego otworu do projektowanej głębokości 2 000 m będzie miało za zadanie wyjaśnić kapitalne dla dalszych poszukiwań zagadnienie: następstwa stratygraficzne serii podtortońskiej.

Zasługującym na podkreślenie momentem przy odkryciu dotychczas tylko gazonośnej struktury Kosowa jest fakt, że odkrycie to nie było przypadkowe, jak złoża daszawskiego lub Kałusza, gdzie w poszukiwaniu za solami potasowymi natrafiono na gazy — ale że jest wynikiem dedukcji, opartej na nowoczesnych metodach geologii stosowanej.

W podobnych warunkach jak w Kosowie, a zatym również w tortonie i również w strefie nasunięcia, odkryto złoża gazów w Baliczach, a ostatnio w Oparach i na wschód od sygmoidy przemyskiej. Są to wielkie sukcesy naszego przemysłu, jeżeli się zważy, że odkryć tych dokonano zaledwie przy użyciu kilku wierceń i to do głębokości nieprzekraczających 800 m.

Cennym uzupełnieniem badań, wykonanych na przedgórzu tortońskim, jest geofizyka, a przede wszystkim sejsmika, która znalazła idealne warunki dla jej zastosowania. Na całej przestrzeni tortonu stwierdzono doskonałe refleksy, które zostały konsekwentnie prześledzone. W dwóch punktach: w Kosowie i w Wowni zostało stwierdzone (głębokie wiercenie „Pioniera" w Wierzbowcu i wiercenie „Małopolski" w Wowni), że źródłem refleksów jest podścielająca torton seria anhydrytowo-solna. Znamy zatem dzisiaj rozmieszczenie batymetryczne tego horyzontu przewodniego, a co za tym idzie jesteśmy w stanie podzielić obszar przedgórza tortońskiego, zarówno w sensie poprzecznym, jak i podłużnym, na szereg odcinków o zróżnicowanym charakterze geologicznym. Idąc od wschodu, wydzielamy w tortonie wielką elewację Pokucia i horst stanisławowski, depresję Doliny, elewację stryjską oraz olbrzymią depresję przemyską. Na tym ostatnim obszarze miąższość serii zalegającej nad kompleksem anhydrytowo-solnym wynosi prawdopodobnie ponad 3 000 m.

Na odcinku przedgórza tortońskiego, na zachód od Przemyśla, znajdują się prace poszukiwawcze dopiero w pierwszym stadium. Sądząc jednak z danych, zebranych dotąd, istnieją tam odmienne warunki w podłożu podścielającym torton.

Jeżeli chodzi o przewidywania odkrycia złóż ropy na przedgórzu, to należy podkreślić, że nasze przedgórze w świetle najnowszych badań

wykazuje daleko idącą analogię z seriami ropnymi zewnętrznego łuku Alpidów, umiejscowionych w obrębie zapadlisk obwodowych. Przede wszystkim nasza seria tortońska posiada wszelkie znamiona facji serii złóż ropy. Stwierdzono mianowicie częste i nagłe zmiany facjesów morskich i słodkowodnych, które to zjawiska zostały dobrze prześledzone na złożu Kosowskim, gdzie facja słodkowodna z Helix przechodzi w fację morską z Potamides. Również i druga cecha serii ropnych, jaką jest anormalna miąższość formacyj, znajduje się w naszych warunkach. I tak dolny torton, stwierdzony wierceniem „Hucuł“ w Wierzbowcu, posiada miąższość ponad 1 300 m. W zapadlisku Przemyśla formacja tortońska będzie wynosiła prawdopodobnie ponad 3 000 m. Najważniejszym jednak momentem, przemawiającym za możliwością napotkania złóż ropy na przedgórzu zewnętrznym, jest skład chemiczny dotąd odkrytych gazów. Jest faktem dzisiaj dobrze ustalonym, że poza Daszawą, z której gazy składają się prawie wyłącznie z metanu, skład chemiczny gazów w innych punktach przedgórza wykazuje obok metanu 20 do 30% etanu i homologi wyższe. Przyjmowane dawniej założenie, że w serii tortońskiej można się spodziewać jedynie gazów metanowych typu transylwańskiego, nie da się więcej utrzymać.

W chwili obecnej, poza hipotezami roboczymi, nie posiadamy jeszcze wystarczających podstaw dla określenia typów złóż ropnych, jakich należałoby się na naszym przedgórzu spodziewać.

Zasadniczo wysuwają się dwa problemy: 1) poszukiwanie złóż w obrębie tortonu i 2) eksploracja starszego podłoża, a to w pierwszym rzędzie paleogenu, przy czym czynnik strukturalny nie musi być decydujący. Ostatnie odkrycia w świecie uczą nas, że poza złożami, przywiązanymi do form strukturalnych, istnieją złoża stratygraficzne. Jeżeli przeprowadzimy klasyfikację ostatnio odkrytych złóż amerykańskich, to okaże się, że na 22 pól najwydatniejszych, niedawno odkrytych, połowa należy do stratygraficznych, zupełnie nie związanych z formami strukturalnymi. Nie mają one nic wspólnego z antyklinami, czy wysadami solnymi, ani z innymi formami tektonicznymi, i zawdzęczają swoje istnienie zmianom własności petrograficznych i facjalnych. A zatem brak diapirów typu rumuńskiego na naszym przedgórzu zewnętrznym nie może przekreślać możliwości złóż, przywiązanych do innych zjawisk natury paleogeograficznej, co potwierdza zresztą przykład z zagłębia wiedeńskiego, będącego przedłużeniem naszego basenu mioceńskiego.

W obecnym stanie wiadomości o naszym przedgórzu, w programie głębokich wierceń poszukiwawczych na pierwszy plan wysuwa się eksploracja terenów gazowych, zalegających w kontakcie anormalnym serii warstw stebnickich. Przyjmując migrację gazów, należy oczekiwać złóż ropy w spągu odkrytych horyzontów gazowych, jeżeli natomiast są one przywiązane do zjawisk stratygraficznych, a zatem są na pierwszorzędnym złożu, to i przy takim przyjęciu wykonać należy eksplorację wgłąb, wychodząc ze znanego w geologii naftowej założenia powtarzania się zjawisk. Inna seria zagadnień poszukiwawczych odnosi się do wierceń na obszarze przedgórza zachodniego, gdzie w pierwszym rzędzie należałoby wyjaśnić głębokimi wierceniami ślady ropy w miocenie okolicy Wójczy.

Przed przystąpieniem do głębokich wierceń poszukiwawczych, projektowanych w czasie najbliższym, należy sobie jasno zdać sprawę, że nawet szereg ujemnych przemysłowo wierceń poszukiwawczych nie powinno zniechęcić nas do dalszych wysiłków. Jakiego nakładu wierceń wymaga odkrycie nowych pól, wynika z następującego zestawienia: w roku 1935 na najbogatszych dzisiaj światowych polach Luisiany i Texas wykonano 1065 otworów poszukiwawczych pionierskich, z których zaledwie 78 otworów dało wyniki pozytywne, natomiast 987 było zupełnie płonych. W roku 1936 na tych samych obszarach podjęto dalszych 1 087 otworów poszukiwawczych, z których zaledwie 116 odkryło ropę i gaz, a 971 było suchych. W zestawieniu tym wzięto pod uwagę jedynie prawdziwie poszukiwawcze pionierskie otwory, usytuowane na zasadzie badań geologicznych i geofizycznych, nie uwzględniając wierceń na przedłużeniu pól naftowych. Jak zatem z cyfr tych wynika, na najbogatszym dzisiaj obszarze naftowym, który przedstawia 30% wydobycia światowego, zaledwie 7—11% otworów poszukiwawczych dało wyniki pozytywne.

W naszych obecnych warunkach, przy naszym układzie kapitału, jedno nieudałe głębokie wiercenie może spowodować upadek całego przedsiębiorstwa, a w każdym razie zdyskredytowanie terenu.

O ile prace przygotowawczo-badawcze, wykonane w ostatnich latach na naszym przedgórzu, a częściowo i w Karpatach, byłyby zupełnie wystarczające w krajach o silnie rozwiniętym kapitale i dobrze podmurowanym przemyśle do podjęcia wzmożonej akcji wiertniczej, to w naszych dzisiejszych warunkach podjęcie każdego głębokiego wiercenia wymaga niezwykle ostrożnego postępowania i w konsekwencji jeszcze dalszych prac przygotowawczych na obszarach wydzielonych, jako zasługujących w pierwszym rzędzie na poszukiwania przy użyciu głębokich wierceń. Nasza sytuacja finansowa zmusza nas do może nieraz i przesadnej ostrożności, a jednak jesteśmy dzisiaj w stanie wskazać na przedgórzu szereg terenów szczegółowo zbadanych i dojrzałych do głębokich wierceń poszukiwawczych.

Celowy i racjonalnie postawiony program głębokich wierceń poszukiwawczych jest dzisiaj największą pozycją naszego bilansu lat ostatnich. Wykonanie tego programu przewyższa jednakże możliwości finansowe całego naszego przemysłu, dlatego też dalsza realizacja, a w związku z tym dalszy rozwój i przyszłość przemysłu zależą w tej chwili od sum, jakie się z różnych źródeł na ten cel dadzą zmobilizować.

Dr Hugo BURSTIN
Raf. „Galicja", Drohobycz

Badania nad smarnością olejów

Referat wygłoszony na X Zjeździe Naftowym, we Lwowie, odbytym w dn. 28 i 29 maja 1938 r.

Równolegle z konstrukcyjnym rozwojem maszyn, a zwłaszcza silników, nabiera w ostatnich latach coraz większego znaczenia problem smarowania łożysk. Kiedy jednak konstruktor maszyny dla każdego materiału, wschodzącego w skład zaprojektowanej maszyny, czy to będzie np. stal, czy też miedź, stawia ściśle określone wymagania, dotyczące tegoż jakości, to dla oleju smarowego właściwych przepisów pod względem jego zdolności smarniczej dotychczas nie było, a to z tego powodu, że wogóle nie wiedziano, co to jest „dobra" lub „zła" smarność. Ograniczano się tedy na ogół do przepisania lepkości oleju, opierając się na doświadczeniu, że olej smarowy tym lepiej smaruje, im wyższa jest jego wiskoza.

Wprawdzie wiadomo było, również z praktycznego doświadczenia, że np. oleje tłuste lepiej „smarują" od olejów mineralnych, ale nie było wiadomo, dlaczego tak jest. Dopiero fizyka i chemia drobinowa potrafiła w ostatnich latach wnieść nieco światła w ten dość zawiły problem.

Zanim przystąpię do omówienia wyników własnych doświadczeń nad smarnością olejów, chciałbym — aczkolwiek tylko całkiem pobieżnie — zrekapitulować klasyczne poglądy, dotyczące istoty smarowania.

Pojęcie to łączy się ściśle ze zjawiskiem „tarcia", powstającym przy ślizganiu się po sobie elementów maszynowych. Rozróżniamy trzy typowe wypadki tarcia:

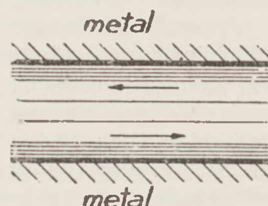
1) Tarcie suche,
2) Tarcie płynne, czyli hydrodynamiczne,
3) Tarcie mieszane, czyli półsuche.

T a r c i e s u c h e występuje przy bezpośrednim stykaniu się poruszających się po sobie powierzchni metalowych, co ma miejsce np. przy zwyczajnych hamulcach klocowych. Rzecz jasna, że wypadek ten nie interesuje nas z punktu widzenia smarniczego.

T a r c i e p ł y n n e istnieje w wypadku, gdy powierzchnie metalowe przedzielone są stosunkowo grubą warstwą smaru. W tym wypadku tarcie ogranicza się do pokonywania oporu przesuwania warstw w obrębie samej cieczy.

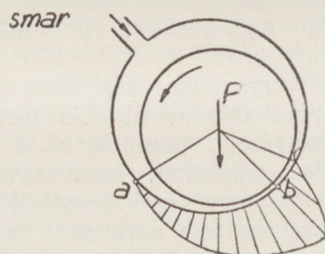
Na rys. 1 widzimy, jak pod wpływem dwóch powierzchni metalowych, poruszających się w przeciwnych kierunkach, przylegające do nich warstwy oleju ocierają się wzajemnie. Ten rodzaj smarowania jest najkorzystniejszy z punktu widzenia oszczędzania maszyny, jest jednak możliwy tylko przy dużej szybkości obrotowej i małym obciążeniu.

Smarowanie hydrodynamiczne jest też scharakteryzowane przez powstanie tzw. klina smarującego, przedstawionego na rys. 2. Średnica otworu panewki jest nieco większa od średnicy czopa, skutkiem czego powstaje tzw. luz łoży-



Rys. 1.

skowy. Czop, obracając się w kierunku strzałki, zabiera ze sobą pewną warstewkę przylegającego smaru. Obciążenie czopa, cisnące go w dół i wyrażone na rysunku siłą *P*, powoduje, że grubość warstwy smaru maleje stopniowo w kie-



Rys. 2.

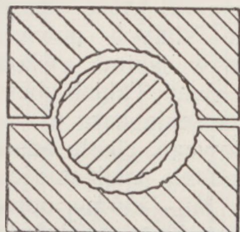
runku od *a* do *b*. Na skutek tego powiększa się w szczelinie ciśnienie smaru, które osiąga swoje maksimum w punkcie *b*, a w dalszym ciągu szybko spada. Ściśniony smar podnosi czop, który niejako pływa na smarze.

Trzeci rodzaj tarcia, t a r c i e m i e s z a n e czyli półsuche, występuje tam, gdzie na skutek większego obciążenia i mniejszej ilości obrotów, warstwa smaru jest cienka i miejscami przerywana z powodu niezupełnej gładkości powierzchni, przestawionej przesadnie na rys. 3.

Przy smarowaniu hydrodynamicznym zdolność zdolność dźwigania ciężarów przez olej smarowy, czyli tzw. „nośność", zależy od jego wiskozy. W tym wypadku potwierdza się więc stare doświadczenie, że olej tym lepiej smaruje, im posiada wyższą wiskozę.

W ostatnich latach najbardziej aktualne stało się tzw. s m a r o w a n i e g r a n i c z n e. Występuje ono przy małej ilości obrotów i bardzo dużym obciążeniu, np. przy kołach zębatych,

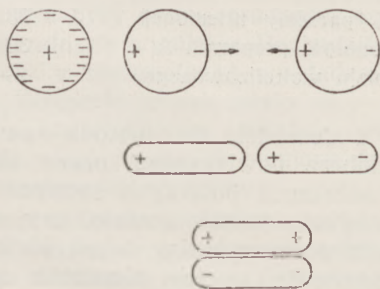
zwłaszcza w tzw. trybach hypoidalnych, stosowanych ogólnie w skrzynce biegów i dyferencjałach nowoczesnych samochodów. Smarowanie graniczne panuje w łożyskach, gdzie grubość warstwy smarniczej wynosi poniżej 0,002 mm. Okazało się, że w pewnej mierze w każdym łożysku przy uruchamianiu i zatrzymywaniu maszyny istnieje przez krótki czas smarowanie graniczne, które dopiero z nastaniem pełnego ruchu przechodzi w smarowanie hydrodynamiczne lub półsuche. Największe znaczenie posiada smarowanie graniczne przy docieraniu nowych silników i przy przenoszeniu dużych sił, przy stosun-



Rys. 3.

kowo małych szybkościach, np. przy łożyskach walcowni.

Zjawiska smarowania granicznego stanowią od lat pole tzw. fizyki molekularnej, w której to dziedzinie nauki odznaczyli się Adams, Debye, Eucken, Hardy, Kyropoulos, Trillat i inni uczeni. Dziś przyjmuje się ogólnie, że powodem silnego wiązania granicznej warstwy smarniczej do powierzchni metalu są s i ł y e l e k t r o s t a t y c z n e. Dla zrozumienia tego zjawiska musimy sobie przypomnieć, że drobiny olejowe zbudowane są z atomów, których jądra składają się z do-



Rys. 4.

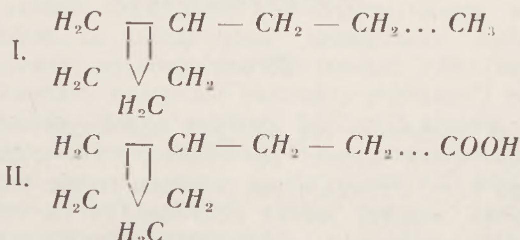
datnich ładunków elektrycznych, dokoła których krążą ujemne, tzw. elektrony. Taki system tworzy pole elektrostatyczne. Pod wpływem pola sąsiedniego atomu przesuwają się środki ciężkości elektrycznej tak, że w miejsce pierwotnego, wspólnego środka ciężkości elektrycznej ładunków dodatnich i ujemnych, powstają dwa nowe środki ciężkości elektrycznej, czyli dwa bieguny, jeden dodatni i jeden ujemny (rys. 4). To przesunięcie się ładunków powoduje więc rodzaj spolaryzowania drobin, a w następstwie tego przyciąganie się tychże oraz odkształcenie w jednym kierunku. Okształcenie to ułatwia następnie uszeregowanie się drobin olejowych.

Nad każdą powierzchnią metalową istnieje również pole sił elektrostatycznych. Pole to wpływa na położenie drobin, znajdujących się w najbliższym sąsiedztwie powierzchni metalowej, a to w wyższym stopniu na drobiny silniej spolaryzowane i w niższym stopniu na drobiny słabiej spolaryzowane. Powstaje więc pytanie, jakie drobiny olejowe są silnie, a jakie słabo spolaryzowane?

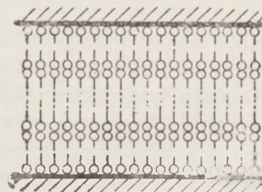
Otóż okazało się, że drobiny czystych węglowodorów są słabo spolaryzowane, natomiast drobiny kwasów organicznych, glicerydów, jakoteż innych estrów, dalej połączeń chloru, siarki, fosforu oraz kilku metali są silnie spolaryzowane. Z tego powodu nowoczesna technologia olejów smarowych stosuje małe ilości takich związków, jako dodatek do olejów mineralnych, aby wzmocnić ich przyczepność do metali.

W jaki sposób przedstawiamy sobie powstanie granicznej warstwy smarniczej, związanej tak silnie z powierzchnią metalu?

Poniżej przedstawiony jest schemat wzoru niespolaryzowanej lub mało polaryzowanej drobiny zwyczajnego oleju smarowego. Drobina ta składa się np. z pierścienia naftenowego i łańcucha parafinowego (I). Pod tym wzorem widzimy przykład polarnej drobiny kwasu organicznego z grubą karboksylową, w której właśnie są umiejscowione siły elektrostatyczne (II).



Jeżeli olej smarowy posiada dodatek polarny, dajmy na to kwas olejowy, wówczas drobiny polarne, sąsiadujące z powierzchnią metalową, uszeregowują się w kierunku pola elektrycznego (rys. 5), przy czym grupa polarna, przedstawio-

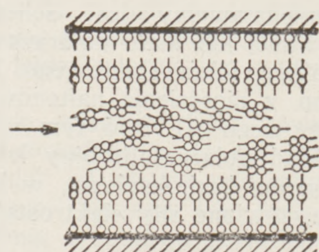


Rys. 5.

na na rysunku jako kółko, przytwierdza się silnie do metalu, zaś drugi koniec (węglowodory) jest zwrócony do wnętrza warstwy oleju. Natomiast przy zwyczajnym oleju smarowym, składającym się z niepolarnych węglowodorów, drobiny tychże układają się w pobliżu powierzchni metalowej również w kierunku pola elektrycznego, lecz końce ich są dość luźno związane z powierzchnią metalową.

Ile warstw drobinowych tworzy tzw. „warstwę graniczną“, nie wiemy, jednak jej istnienie udowodnił J. J. Trillat z całą pewnością przy pomocy doświadczeń nad refrakcją promieni Roentgena na powierzchniach smarowych. Między obiema warstwami granicznymi pływają swobodnie grupy drobin olejowych, związanych częściowo ze sobą na skutek ich polarności (rys. 6).

Polarność drobin tłumaczy, dlaczego warstwa graniczna przylega tak silnie do powierzchni metalowej, że nawet bardzo znaczne siły nie są w stanie przerwać takiego filmu smarniczego. W związku z tym nie będzie od rzeczy wspomnąć, że nacisk w trybach hypoidalnych nowoczesnych samochodów dochodzi do 20 000 atmosfer. Przypomnijmy sobie, że pod ciśnieniem 100 000 atmosfer woda zamienia się w lód już w normalnej temperaturze i jest w stanie wniknąć w stal, rozsadzając ją.



Rys. 6.

Jak zachowuje się olej pod podobnym ciśnieniem? Otóż wiemy, że wiskoza oleju mineralnego przy wzrastającym ciśnieniu rośnie bardzo szybko, musimy jednak przyznać, że nie mamy pojęcia o zmianach, występujących w oleju przy ciśnieniach, dochodzących do kilkunastu tysięcy atmosfer. Ciekawe jest, że niedawno ukazał się artykuł dra Th. Ch. Poultera z Armour Institute of Technology (Chicago), w którym donosi, że wspomniany instytut skonstruował aparat, który pozwala na studium wpływu wysokich ciśnień (dochodzących do 100 000 atmosfer) na oleje smarowe.

Do smarowania silnie obciążonych łożysk stosuje się obecnie, jak już wspomniałem, oleje mineralne z domieszką związków polarnych. Są to tak zwane Extreme Pressure Greases (smary wysokociśnieniowe). Do wypróbowania skuteczności takich smarów skonstruowano różne aparaty oraz maszyny. Niestety ograniczony rozmiar artykułu nie pozwala na przedstawienie bodaj najważniejszych tych maszyn, chciałbym tylko krótko wspomnieć, że zasadniczo można rozróżnić dwa rodzaje urządzeń:

1) Maszyny, popędzane przez silniki elektryczne, mierzące najwyższe ciśnienie, przy którym następuje przerwanie filmu smarniczego. Do tych należą np. maszyny Allmena (S. A. E.), Timkena, prof. Thoma w Monachium i inne.

2) Do drugiej kategorii przyrządów do badania smarności olejów należą aparaty, mierzące współczynnik tarcia na podstawie zjawisk fizykalnych. Do nich należą aparaty Redgrovea, Kyropoulosa i podobne.

W toku moich doświadczeń nad olejami wysokociśnieniowymi odczuwałem brak urządzenia do bodaj porównawczego badania smarności olejów. Sprowadzenie jednej ze znanych z literatury maszyn uważałem za niecelowe, po pierwsze ze względu na ich wysoką cenę, po drugie z uwagi na przypuszczenie, że takie maszyny dają tylko wyniki porównawcze, a nie pozwalają na mierzenie smarności tak, jak się np. oznacza wiskozę pewnego oleju.

Wobec tego postanowiłem zastosować jedną z fizykalnych metod, które określają przyczepność olejów do stałych powierzchni, stojącą prawdopodobnie w jakimś związku ze zdolnością smarniczą oleju. Takich metod istnieje kilka, jak np. oznaczenie kąta granicznego, napięcia powierzchniowego, ciepła adsorbcji itd., wreszcie metoda badania zwilżalności firmy Bataafsche Petroleum Mij., którą opracowali Irauth i Neyman [1]). Metoda ta posłużyła mi do oznaczania skuteczności różnych dodatków polarnych do olejów smarowych. Tabela 1 podaje znalezioną zwilżalność kilku takich preparatów. Jako produkt wyjściowy służył olej samochodowy o wiskozie 25°/50 i liczbie zwilżania 21 8.

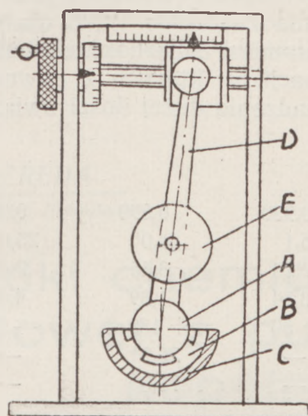
Tabela 1.

Domieszki	Liczba zwilżania	μ
Olej wyjściowy	21,8	0,141
0,05% oleju mineralnego o dużej zawartości siarki	22,1	0,130
0,05% kwasów naftenowych	26,0	0,138
0,05% estrów metylowych kwasów naftenowych	26.5	0,134
0,05% stearynianu ołowiu	27,0	0,117
0,01% parafiny utlenionej	28,0	0,129
5% ameryk. preparatu A	30,3	—
10% oleju woltolizowanego	—	0,095

Tabela 1 dowodzi, że metoda zwilżalności określa dobrze powiększoną przez dodawanie znanych substancji polarnych smarność olejów. Sprawą otwartą jednak zostało, czy uszeregowanie tych preparatów w tabeli idzie w tym samym porządku, co ich ulepszona smarność. Dlatego chętnie skorzystałem ze sposobności wypróbowania nowego aparatu do oznaczania współczynnika tarcia, tzw. Friktometru inż. Wildera. Wychodząc z założenia, że znane dotychczas duże maszyny do badania smarności olejów nadają się wprawdzie do porównywania zdolności smarniczej różnych olejów, jednak otrzymywane na nich ilościowe wyniki ograniczają się do stosowanej maszyny, konstruktor zbudować chciał aparat, pozwalający na bezpośredni pomiar współczynnika tarcia statycznego. Friktometr Wildera jest przedstawiony schematycznie na rysunku 7. Łożysko *B*, starannie

[1]) Petroleum, 1935, Nr 49 i Przemysł Naftowy, 1936, 406.

oszlifowane, składa się z dwóch wąskich półpierścieni, które są tak wycięte, że wałek *A* styka się z nimi tylko na bardzo małej przestrzeni. Wałek obraca się w misce *C*, napełnionej badanym olejem. Do wałka przymocowana jest dźwignia *D*, która jest zakończona okrągłą główką. Główka ta wchodzi luzem w ramkę, połączoną ze śrubą mikrometryczną, posiadającą skalę do 0,01 mm. Dźwignia wychyla się przez po-



Rys. 7.

wolne obracanie śruby mikrometrycznej. Z chwilą, gdy moment, powstały przez wychylenie dźwigni, przewyższy moment tarcia w łożysku, następuje przewrócenie się dźwigni. Punkt ten daje się na skali dokładnie odczytać. Na podstawie odpowiedniego wzoru można obliczyć współczynnik tarcia statycznego μ.

Pomiary można przeprowadzić przy różnych naciskach, dobierając odpowiednie ciężary *E* i wielkość łożyska. Można również stosować łożyska skonstruowane z różnych metali.

Z początku były pewne trudności w osiągnięciu powtarzalnych wyników. Pochodziły one, jak się okazało, z niezupełnego wygładzenia wałka i łożysk. Wreszcie jednak udało się — w porozumieniu z konstruktorem aparatu — znaleźć taką metodę wygładzenia, że pomiary dawały pożądaną regularność wyników.

Z punktu widzenia praktycznego interesowało mnie najbardziej, w jaki sposób friktometr zareaguje na domieszki polarne do normalnego oleju smarowego. Zbadałem więc te same preparaty, których liczby zwilżalności oznaczano poprzednio. Jak widać z drugiej kolumny tabeli 1, dodatki polarne obniżają współczynnik tarcia statycznego, jednak w innej kolejności niż liczba zwilżania.

Następnie chodziło o to, jaka jest zależność smarności oleju od jego wiskozy. Z tabeli 2 widzimy, że współczynnik tarcia statycznego rośnie zawsze ze wzrastającą temperaturą, tzn. ze spadającą wiskozą. Można więc powiedzieć, że oleje smarowe przy równej budowie chemicznej wykazują — również w warunkach smarowania granicznego — tym lepszą zdolność smarowania im są gęstsze, naturalnie w pewnych granicach, które jeszcze nie są sprecyzowane.

Tabela 2.

	Olej samochodowy grabownicki		Olej samochodowy schodnicki	
temp.	μ	^{0}E	μ	^{0}E
20^0	0,114	—	0,110	—
40^0	0,116	50,5^0	0,114	25,3^0
60^0	0,119	23,6^0	0,119	9,4^0
80^0	0,121	7,2^0	0,120	1,27^0

W dalszym ciągu postawiłem sobie pytanie, jaki wpływ może mieć budowa chemiczna oleju na jego współczynnik tarcia. Problem ten był dotychczas mało badany i dlatego zainteresowało mnie zdanie prof. Suidy z Wiednia, który w referacie, wygłoszonym przed rokiem w Hamburgu, tak się wyraża: „Kwaśnienie olejów w czasie ruchu powoduje z początku polepszenie zdolności smarniczej każdego oleju mineralnego. Zwłaszcza silnie oczyszczonym, selektywnie wyrafinowanym, wysokowartościowym olejom brakuje w stanie świeżym wystarczająca śliskość, czyli przyczepność błony olejowej do metalu. W dalszym ciągu Suida twierdzi, że takie oleje już w pierwszych godzinach ruchu na skutek tworzenia się produktów żywicznych i kwaśnienia zwiększają swoją przyczepność.

Problem ten poruszyłem w ogłoszonej niedawno pracy, gdzie, opierając się na oznaczeniach zwilżalności selektywnych rafinatów z jednej strony, a ekstraktów z drugiej strony, wykazałem, że rzeczywiście selektywny rafinat o indeksie wiskozowym 100 posiada tylko małą zwilżalność natomiast ekstrakty zwilżają [2]) bardzo silnie. Różna wiskoza badanych olejów nie mogła odgrywać decydującej roli, ponieważ zwilżalność olejów mierzy się w roztworach benzolowych. W tym stanie rzeczy sprawa wydała mi się zupełnie jasną: oleje o wysokim indeksie wiskozowym w stanie świeżym wykazują małą przyczepność.

W tym mniej więcej czasie ukazała się w „Oel und Kohle" [3]) praca Kadmera, który zbadał 41 różnych olejów smarowych, między nimi zwykłe oleje mineralne, oleje syntetyczne i tłuszcze roślinne. Właściwości chemiczne i fizyczne tych olejów były scharakteryzowane przez ich ciężar właściwy, punkt anilinowy, krzywą lepkości, wysokość biegunową [4]) i analizę pierścieniową według Watermana. Kadmer zbadał również smarność tych olejów na dużej nowoczesnej maszynie konstrukcji prof. Thoma w Monachium, wyrównując ich wiskozę przez zagrzanie na odpowiednią temperaturę.

W tabeli 3 wymieniłm najbardziej nas interesujące właściwości trzech par olejów, o wiskozie około 12^0, 16^0 i 24^0 E przy 50^0 C, przeciwstawiając zawsze jeden olej o charakterze nasyconym jednemu olejowi o charakterze niena-

[2]) Przegląd Chemiczny, 1938, str. 30.

[3]) Neuere Ergebnisse der Schmierfähigkeitsprüfung mit der Oelprüfmaschine nach Thoma (Oel u. Kohle 1938, 147).

[4]) Polhöhe.

syconym, albo mówiąc popularnie: porównałem oleje o wysokim indeksie wiskozowym z olejami o niskim indeksie wiskozowym. Ponieważ Kadmer nie podał indeksów wiskozowych, wpisałem je do tabeli, znając mniejwięcej ich relację do wysokości biegunowej wiskozy (Viskositätspolhöhe) Waltera.

Jak widać z mego krótkiego zestawienia trzech charakterystycznych przykładów, zaczerpniętych z bogatego materiału doświadczalnego Kadmera, średnie tarcie olejów samochodowych podnosi się ze wzrostem ciężaru właściwego i odsetkiem pierścieni *C* oraz ze spadkiem indeksu wiskozowego. Kadmer na końcu swojej pracy wyraża

Jak widać, oleje o wyższym indeksie wiskozowym wykazują mniejszy współczynnik tarcia. Materiał doświadczalny jeszcze nie wystarczy do ostatecznego rozstrzygnięcia kwestii, czy oleje o wysokim, czy też o niskim indeksie wiskozowym posiadają niższy współczynnik tarcia statycznego, nie mniej jednak otrzymane dotychczas wyniki wskazują — jak się wydaje — na nieco niższy współczynnik tarcia olejów smarowych o wysokim indeksie wiskozowym. Sprawa ta oczywiście ma znaczenie tylko dla olejów handlowych, natomiast smarność ekstraktów selektywnej rafinacji, w których z pewnością następuje nagromadzenie dużej ilości związków polar-

Tabela 3.

Ciężar właściwy 20°	0,858	0,915	0,856	0,930	0,890	0,942
Wisk. 50° (°E)	12,1	12,0	16,2	16,1	24,0	25,0
Wisk. 100° (°E)	2,30	2,08	2,70	2,20	3,45	2,45
Wysokość biegunowa	1,94	2,60	1,91	3,54	1,89	4,65
Indeks wiskozowy	+ 120	+ 50	+ 150	+ 50	+ 130	— 20
% pierścieni	13,5	34,5	—	—	26,2	—
% łańcuchów	86,5	65,5	—	—	73,8	—
Średnie tarcie:						
przy 80 cP	32,2	38,8	35,5	50,3	32,7	44,3
przy 40 cP	26,1	34,4	26,8	44,4	23,4	40,0

się w następujący sposób: „Na podstawie pomiarów wykonanych maszyną według Thoma, można przyjąć, że oleje smarowe o charakterze parafinowym pod względem smarności zachowują się wyraźnie lepiej od olejów o charakterze aromatycznym.

Doświadczenia Kadmera wydawały mi się ogromnie interesujące, bo zaistniała sprzeczność między wynikami badania smarności Kadmera z jednej strony, oraz twierdzeniem prof. Suidy, jakoteż moimi pomiarami zwilżalności z drugiej

nych, posiada na razie znaczenie raczej teoretyczne.

Różnica współczynników tarcia rafinatu i ekstraktu selektywnego przy grupie I-szej jest wyraźna, przy grupie II-giej bardzo duża, prawdopodobnie z powodu wyższej koncentracji związków polarnych w odnośnym ekstrakcie. Przy grupie III-ciej, zawierającej oleje handlowe, różnica znalezionych współczynników tarcia jest stosunkowo nieznaczna, nie mniej jednak prawdopodobnie nie przypadkowa.

Tabela 4.

Grupa	Olej smarowy	°E	temp.	μ	ind. wisk.
I.	Selektywny raf. grabown.	51,3	38°	0,116	98
	Selektywny ekstrakt grabown.	51,0	77°	0,123	— 40
II.	Selektywny raf. schodn.	25,8	38°	0,114	100
	Selektywny ekstrakt schodn.	25,0	73°	0,158	— 38
III.	Olej samoch. pensylwański	19,0	50°	0,123	91
	Olej samoch. krajowy	17,0	50°	0,125	— 30

strony. W tym stanie rzeczy postanowiłem zbadać tę kwestię za pomocą friktometru Wildera, a więc aparatu opartego na zupełnie innej zasadzie, jak maszyna prof. Thoma.

Jako typowych przedstawicieli wymienionych obu grup olejów wybrałem:

1) dwa oleje samochodowe selektywnie wyrafinowe oraz ich ekstraty;

2) jeden olej samochodowy krajowy, o bardzo niskim indeksie wiskozowym oraz jeden olej pensylwański o wysokim indeksie wiskozowym.

Dla oznaczenia współczynnika tarcia zrównałem wiskozę każdej pary olejów.

Tabela 4 podaje wyniki moich doświadczeń.

Powstaje teraz pytanie, jak można wytłumaczyć sprzeczność wyników oznaczeń zwilżalności z jednej strony i współczynnika tarcia statycznego z drugiej strony. Na to pytanie na razie nie mogę odpowiedzieć w sposób wystarczający. Może ta sprzeczność da się w przyszłości usunąć drogą eksperymentalną. Na wszelki wypadek należy brać pod uwagę, że zwilżalność oznaczano przez zmieszanie oleju z opiłkami żelaznymi, podczas gdy wałek friktometru jest wprawdzie żelazny, łożysko jednak jest z bronzu. Zdaje się, że tak zwilżalność, jak i współczynnik tarcia μ są tylko dwoma faktorami z całego szeregu innych, składających się na zjawi-

sko „smarowania", przy czym niektóre z nich może zdążają w przeciwnych kierunkach. Smarność możnaby schematycznie wyrazić następująco:

$$\text{Smarność} = n_1 a + n_2 b + \ldots + n_x Z + n_y \frac{1}{\mu}$$

W powyższym schematycznym równaniu oznaczałyby a, b itd. nieznane jeszcze czynniki, składające się na smarność, zaś n_1, n_2 itd. ich zależności liczbowe. Z przedstawia zwilżalność a μ oznacza współczynnik tarcia statycznego.

Jak widać, problem smarności jest bardzo zawiły i obejmuje cały szereg współczynników, częściowo jeszcze mało znanych. Najprawdopodobniej problem ten będzie musiał być traktowany indywidualnie dla każdego zadania smarniczego. Rzeczą pewną jest, że przy opracowaniu tego problemu kwestia zwilżalności i współczynnika tarcia statycznego w przyszłości będą uwzględniane w szerszym zakresie aniżeli dotychczas i w tym duchu może mi było danym wnieść skromny przyczynek do wyjaśnienia tego problemu.

Jarosław SEREDA
P. F. O. M. „Polmin" Drohobycz

Środki chemiczne do oczyszczania ropy naftowej z punktu widzenia korozji na kopalniach i w rafineriach

Referat wygłoszony na X Zjeździe Naftowym, odbytym we Lwowie w dniach 28 i 29 maja 1938 r.

Szkodliwość korozji.

Szkody, powodowane rok rocznie przez korozję w przemyśle naftowym, są olbrzymie. I tak np. amerykański przemysł naftowy według Egloffa [1]) traci wskutek korozji 135 milionów dolarów rocznie, z czego 50 milionów dolarów przypada na urządzenia dystylacyjne w rafineriach. Niewątpliwie i u nas szkody powodowane przez korozję są duże lecz w odniesieniu do polskiego przemysłu naftowego nie posiadamy cyfrowych danych. Dla orientacji przytaczam jedyną wzmiankę, jaką mogłem znaleźć w literaturze, podaną przez Freunda [2]), że przy dystylacji ropy borysławskiej z 100 tonowego kotła traci się przy jednej szarży 4 kg żelaza.

Skutki korozji dają się najdotkliwiej odczuć w rafineriach. Lecz również na kopalniach zjawiska korozji mają miejsce, może nie w mniejszym stopniu niż w rafineriach, ale na kopalniach są one maskowane przez erozję, tj. mechaniczne ścieranie pod wpływem stałych cząstek szlamu.

Przyczyny korozji.

Pomijając zwyczajne rdzewienie żelaza, normalnie spotykamy na kopalniach nisko temperaturową korozję elektro-chemiczną wskutek tworzenia się ogniw lokalnych. W rafinariach mamy ponadto do czynienia z korozją chemiczną, zachodzącą w wyższych temperaturach wskutek hydrolitycznej dyssocjacji chlorków, zawartych w solance jako zanieczyszczenie ropy oraz wskutek termicznego rozkładu związków siarkowych, zawartych w ropie.

Do tych normalnych zjawisk korozji, spotykanych w mniejszym lub większym stopniu w przemyśle naftowym na całym świecie, przyłącza się u nas zjawisko n i e n o r m a l n e, spotykane dzisiaj jeszcze tylko w polskim przemyśle naftowym. A mianowicie oprócz wymienionych już czynników, przyczyniają się u nas do korozji urządzeń zarówno kopalnianych, jak i rafineryjnych, nieodpowiednie środki chemiczne, stosowane na kopalniach do oczyszczania ropy, gdyż znaczna ich część zawiera wolny kwas siarkowy, a większość silnie korodujące wolne kwasy organiczne.

Surowce i typy demulgatorów.

Demulgatory, stosowane przez polskie kopalnictwo naftowe, są produkowane prawie wyłącznie przez rafinerie z odpadków rafinacyjnych, a mianowicie z kwasów i ługów odpadkowych. Wiemy, że ługi odpadkowe zawierają w postaci soli sodowych wszystkie kwaśne związki, które pierwotnie znajdowały się w dystylatach, a więc fenole, kwasy naftenowe i tłuszczowe oraz te związki, które powstały pod działaniem kwasu siarkowego dopiero podczas rafinacji, a więc kwasy sulfonowe i estry kwasu siarkowego. Kwasy odpadkowe natomiast zawierają wolne kwasy, a to kwas siarkowy i sulfokwasy naftowe, niektóre zaś również estry kwasu siarkowego i małe ilości kwasów naftenowych [3]).

[1]) G. Egloff, Petr. 26, 589 (1930).
[2]) M. Freund, Chem. Ztg. 51, 528 (1927).
[3]) Skład chemiczny podaję na podstawie wykonanych analiz rozmaitych ługów i kwasów odpadkowych, wyniki których będą przedmiotem osobnych publikacji.

Najprostszym, a zarazem często najskuteczniejszym demulgatorem, stosowanym na kopalniach, jest niestety wprost jako taki kwas odpadkowy, najczęściej ponaftowy. Innym typem demulgatora jest produkt otrzymany przez zmieszanie ługu odpadkowego z kwasem odpadkowym przy zachowaniu silnie kwaśnego odczynu, względnie kwas odpadkowy tylko częściowo zneutralizowany. W końcu jako trzeci typ należy wymienić preparaty otrzymywane przeważnie z kwasów odpadkowych przy zupełnej neutralizacji kwaśnych związków. Wspomnieć jeszcze należy o kwasach naftenowych, które również jako demulgatory były stosowane. Właściwe kwasy naftenowe są jednak zbyt drogie i obecnie do tych celów nie są stosowane, a produkty do rozbijania emulsji ropnych, pod nazwą kwasów naftenowych używane, najczęściej nic wspólnego z kwasami naftenowymi nie mają. Często pod tą nazwą kryje się zwykły ponaftowy kwas odpadkowy.

Rozdział między ropę i solankę.

Organiczna część demulgatorów przy oczyszczaniu ropy odchodzi wraz z solanką tylko częściowo, w przeważnej zaś części pozostaje rozpuszczona w ropie. Dzieje się to wskutek wysalającego działania elektrolitów solanki na aktywne organiczne składniki demulgatora i wskutek całkowitej lub częściowej rozpuszczalności ich w ropie. Składniki mineralne — chodzi tu głównie o kwas siarkowy — rozpuszczają się natomiast w solance i w przeważnej części wraz z nią zostają odpuszczone. Musimy jednak mieć na uwadze, że część solanki pozostaje w ropie i nadchodząca do rafinerii ropa, np. borysławska, zawiera często do 8% wody i zanieczyszczeń. Nic dziwnego więc, że solanka, wydzielająca się następnie w zbiornikach rafinerii, posiada przeważnie odczyn kwaśny.

Zachowanie się składników.

Przejdźmy obecnie poszczególne związki, które mogą wchodzić w skład stosowanych u nas demulgatorów oraz poznajmy ich zachowanie się podczas przeróbki ropy.

Jest rzeczą oczywistą, że wolny kwas siarkowy musi już bezpośrednio powodować korozję i wszystkie demulgatory, zawierające wolny kwas siarkowy, są tym samym szkodliwe. Na szkodliwość stosowania u nas do czyszczania ropy na kopalniach środków zawierających wolny kwas siarkowy, zwrócił niedawno uwagę na łamach czasopism fachowych inż. E. Katz [4]), wspominając ogólnie o szkodach powodowanych wskutek tego na kopalniach i w rafineriach. Poza tym na rafineriach już od dawna zdawano sobie sprawę ze szkód, jakie wskutek tego powstają, lecz pomimo to dostarczano na kopalnie kwas odpadkowy, ze względu na uporczywe emulsje ropne.

Ale oprócz wolnego kwasu siarkowego zawierają kwaśne demulgatory jeszcze wolne kwasy sulfonowe i poza tym kwaśne estry kwasu siarkowego, które — będąc silnymi kwasami — oczywiście również w znacznym stopniu atakują żelazo i inne metale; w mniejszym stopniu czynią to również kwasy naftenowe.

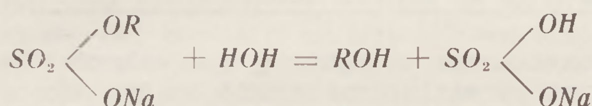
Jeżeli demulgator jest częściowo zneutralizowany, to kwas siarkowy, jako najsilniejszy z kwasów obecnych, ulega najpierw zobojętnieniu, pozostają zaś wolne kwasy organiczne. Jednakowoż w obecności sulfokwasów naftowych neutralizacja kwasu siarkowego nie przebiega ilościowo i ustala się równowaga, w następstwie czego powstaje układ, w którym obok siarczanu sodowego i sulfonianów sodowych istnieje wolny kwas siarkowy i wolne kwasy sulfonowe. Jeżeli równowaga ta zostanie naruszona, np. przez stałe usuwanie kwasu siarkowego, to — jak przed kilku laty udowodniliśmy [5]) — reakcja przebiega ilościowo w kierunku całkowitego uwolnienia kwasu siarkowego z siarczanu. Z tego wynika, że produkty połowicznie zneutralizowane, w których pozostawiono wolne kwasy sulfonowe, będą zachowywać się pod względem korozywności tak, jak gdyby zawierały wolny kwas siarkowy.

A więc wszystkie demulgatory, sporządzone z odpadków rafinacyjnych, zarówno wogóle nie zobojętniane, jakoteż częściowo neutralizowane, t. zn. posiadające odczyn silnie kwaśny, powodują korozję przede wszystkim urządzeń kopalnianych już w czasie oczyszczania ropy a następnie przy jej magazynowaniu i tłoczeniu. Oczywiście dzieje się to samo w rafineriach, o ile ropa nie była zbyt długo magazynowana, zanim została dostarczona do rafinerii, tj. zanim jeszcze kwaśne składniki demulgatora nie dokonały swej niszczycielskiej roboty po drodze. W tym wypadku szczególniej cierpią na tym dna zbiorników ropnych; w czasie dystylacji kwaśne związki demulgatorów mogą ponadto wywoływać korozję pośrednio, mianowicie wypierając chlorowodór z chlorków solanki. Chodzi tu głównie o związki kwasu siarkowego, tj. kwasy sulfonowe i estrowe [5]), ponieważ kwasy naftenowe, pomimo że same przy ogrzewaniu z chlorkiem sodowym już przy temperaturze 100° również wypierają chlorowodór [5]), jednak jak obecnie stwierdziłem — o ile są rozpuszczone w węglowodorach, przy dystylacji ropy tego nie czynią. Z tego względu kwasy naftowe (o ile nie zawierają wolnych kwasów mineralnych lub sulfonowych) mogą być jako demulgatory bezpiecznie stosowane. Wolne kwasy sulfonowe i estrowe mogą poza tym pod działaniem temperatury rozkładać się z wydzieleniem SO_2 i w ten sposób pośrednio przyczyniać się do korozji urządzeń dystylacyjnych.

[4]) Przemysł Naftowy 12, Nr 1 (1937) i Biuletyn Zw. P. T. W. i N. 2, Nr 2, 27 (1938).

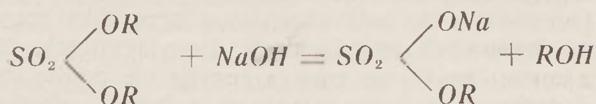
[5]) St. Pilat i J. Sereda, Fettchem. Umsch., 41, Nr 12 (1934).

Preparaty, sporządzone przez całkowite zobojętnienie związków kwaśnych, a zawierające tylko mydła sulfonowe i naftenowe, są oczywiście z punktu widzenia korozji nieszkodliwe. Nie atakują one bowiem metali i są trwałe na działanie temperatur, panujących przy dystylacji ropy. Nie oznacza to jednak, że wszystkie demulgatory, sporządzone z odpadków rafinacyjnych a posiadające odczyn obojętny, są pod względem korozji bezpieczne w użyciu. Śmiało można powiedzieć, że wszystkie preparaty obojętne są nieszkodliwe przy stosowaniu na kopalniach, gdzie narażone są na działanie temperatur nie przekraczających 80°. Inaczej jednak przedstawia się sprawa na rafinerii podczas dystylacji ropy, albowiem niektóre demlugatory obojętne mogą zawierać mydła, które pod działaniem temperatury ulegają rozkładowi. Mianowicie sole kwasów estrowych, tj. kwaśnych estrów kwasu siarkowego, nawet słabo zalkalizowane, rozkładają się pod działaniem temperatury przekraczającej 80° [6]). Rozkład ten zachodzi w obecności wody i reakcja — jak stwierdziłem — przebiega np. w wypadku soli sodowych w ten sposób, że powstaje odpowiedni alkohol i kwaśny siarczan sodowy.


$$SO_2 \langle {OR \atop ONa} + HOH = ROH + SO_2 \langle {OH \atop ONa}$$

Ten ostatni, posiadając odczyn silnie kwaśny, działa jak kwas siarkowy, wywiązując przy ogrzewaniu z chlorkiem sodowym chlorowodór, który jako kwas solny w kondenzacie wodnym przyłącza się do korozyjnego działania HCl, tworzącego się przy dystylacji wskutek hydrolitycznej dyssocjacji chlorku magnezu i wapnia.

Dotychczas było tylko znane, że neutralne estry kwasu siarkowego, które mogą pozostawać w rafinatach, ulegają rozkładowi z wydzieleniem SO_2 np. przy redystylacji rafinowanych benzyn krakingowych [7]). Fakt ten w wypadku omawianych demulgatorów może mieć miejsce, tylko jeśli chodzi o kwas odpadkowy, do którego neutralne estry kwasu siarkowego w czasie rafinacji mogą częściowo przechodzić, a przy rozbijaniu emulsji ropnych przy pomocy niezobojętnionego kwasu odpadkowego mogą rozpuszczać się w ropie i następnie przy jej dystylacji wywiązywać SO_2, który działa silnie korodująco. Natomiast w produktach całkowicie zobojętnionych ma się do czynienia już tylko z solami kwaśnych estrów, ponieważ estry neutralne zostają na sole kwaśnych estrów zmydlone.


$$SO_2 \langle {OR \atop OR} + NaOH = SO_2 \langle {ONa \atop OR} + ROH$$

[6]) J. Sereda, Przemysł Naftowy 11, Nr 18 (1936).

[7]) E. W. Le Maire, Mines Mg. 26, Nr 2, 50, (ref. C. 1928, I. 496).

Stwierdzone zostało eksperymentalnie [3]), że estry kwasu siarkowego znajdują się w znaczniejszej ilości tylko w odpadkach z rafinacji najlżejszych dystylatów (głównie benzyny i nafty), dlatego, że węglowodory nienasycone, powstające wskutek rozkładu przy dystylacji, przechodzą głównie do tych dystylatów.

Wyniki analiz.

Dla zilustrowania chemicznego składu poszczególnych typów demulgatorów, u nas stosowanych, przytaczam wyniki ich analiz. Próbki analizowanych demulgatorów, pochodzących z różnych rafinerii, zostały pobrane z końcem ub. roku wprost na kopalniach. Analizy zostały wykonane metodą [5]), opracowaną ogólnie dla mieszanin zawiarających olej mineralny i kwasy sulfonowe obok naftenowych, które została odpowiednio zmodyfikowana dla kwasów odpadkowych [8]).

Przebieg postępowania przy wykonywaniu analiz był w najogólniejszym zarysie następujący: Próbkę produktu przeprowadzono do roztworu wodno-eterowego i ze słabo zalkalizowanego roztworu ekstrahowano za pomocą eteru etylowego neutralne składniki oleiste i asfaltowe, które odbierano wraz z nierozpuszczalnymi składnikami mineralnymi; następnie za pomocą eteru naftowego oddzielano składniki oleiste od asfaltowych, a za pomocą czterochlorku węgla składniki asfaltowe od mineralnych. Z alkoholowodnego roztworu mydeł po zakwaszeniu go wobec metyloranżu, ekstrahowano kwasy karbonowe (naftenowe, tłuszczowe, asfaltogenowe i ewentualnie fenole), za pomocą eteru etylowego, a sulfokwasy wraz z kwaśnymi estrami kwasu siarkowego oznaczono jako mydła, przeliczając je na wolne kwasy. Sulfokwasy wysalające się wydzielano w postaci mydeł sodowych przez wysolenie, zaś sulfokwasy niewysalające się ekstrahowano za pomocą alkoholu niemieszającego się z wodą, np. amylowego z roztworu zakwaszonego kwasem solnym i przy oznaczaniu uwzględniano chlorek sodowy, utworzony przy neutralizacji. W osobnej próbce oznaczano kwas siarkowy przez ekstrakcję roztworu eterowego za pomocą rozcieńczonego kwasu solnego, z którego po ekstrakcji niewysalających się sulfokwasów za pomocą alkoholu amylowego i neutralizacji amoniakiem, strącano siarczan barowy i ten przemywano wodą, pirydyną i eterem. W innej próbce oznaczono popiół z uwzględnieniem soli alkalicznych. Przy produktach zawierających tylko ślady popiołu przeliczano $BaSO_4$ na H_2SO_4 zaś przy produktach zawierających popiół na Na_2SO_4.

Jak wskazują wyniki analiz, demulgatory typu I przedstawiają zwykły wolny kwas odpadkowy; wskazują na to: skład chemiczny, mała zawartość kwasów naftenowych, wysoka liczba zobojętnienia i tylko ślady popiołu (żelaza). De-

[8]) Publikacja w przygotowaniu.

mulgatory typu II zostały sporządzone przez połowiczną neutralizację kwasu odpadkowego za pomocą ługu odpadkowego; wskazują na to zawartość popiołu i siarczanu sodowego, większa ilość kwasów naftenowych, stwierdzona zawartość sulfokwasów nierozpuszczalnych w eterze i wysoka liczba zobojętnienia. Ta ostatnia świadczy o tym, że większość kwasów jest w postaci wolnej; dlatego podano w tabeli słabsze kwasy organiczne (karbonowe) i silne kwasy wyżej molekularne (sulfonowe) jako wolne, a najsilniejsze kwasy (niżej molekularne sulfonowe i kwas siarkowy) w postaci soli sodowych; odpowiada to poza tym zawartości popiołu, jeżeli uwzględnić, że zawiera on również chlorek sodowy, pochodzący prawdopodobnie z wysalania ługów.

Lp.	Składniki w %	Typy demulgatorów I			II		III
		1	2	3	1	2	1
1.	Olej mineralny	19,9	23,5	49,4	2,9	6,5	5,8
2.	Kwasy karbonowe	1,3	0,4	3,0	5,7	6,8	0,5
3.	Kwasy sulfonowe wysalające się	24,9	11,2	26,1	34,8	31,1	41,5
							mydła *Na*
4.	Kwasy sulfonowe niewysalające się	23,0	26,8	0	20,2	9,3	10,0
					mydła *Na*	mydła *Na*	mydła *Na*
5.	Substancje asfaltowe	1,6	1,0	1,9	0,1	0	0
6.	Nierozpuszczalne części mineralne	ślady	0,4	1,1	0,2	ślady	0
7.	Kwas siarkowy wolny	4,5	8,4	2,7	n. o.	n. o.	0
8.	Siarczan sodowy	0	0	0	12,2	12,2	n. o.
9.	Popiół	0,005	0,006	0,002	21,0	23,7	n. o.
					($> NaCl$)	($> NaCl$)	
10.	Woda		nie oznaczano				
	Ilość cm³ N/10 $NaOH$ do neutralizacji 10 g próbki	25,7	44,0	16,6	15,7	17,9	1 kropla
	Liczba zobojętnienia mg KOH/g	144,2	246,9	93,1	88,1	100,5	0

Demulgatory zarówno typu I jak i II zawierały obok sulfokwasów również kwaśne estry kwasu siarkowego, o czym świadczył rozkład mydeł sulfonowych podczas suszenia (120°), przejawiający się w pojawieniu się silnie kwaśnego odczynu ($NaHSO_4$) i zapachu alkoholi. Typ III jest demulgatorem praktycznie obojętnym, i jak świadczy minmalna zawartość kwasów naftenowych oraz obecność mydeł sulfonowych nierozpuszczalnych w eterze, został on sporządzony przez neutralizację kwasu odpadkowego za pomocą ługu sodowego.

Przedstawione wyniki analiz wskazują jasno, że większość dotychchczas stosowanych demulgatorów może powodować korozję i z tego punktu widzenia są one nieodpowiednie i szkodliwe.

Demulgatory szkodliwe i nieszkodliwe.

Resumując poprzednie rozważania, w których poznaliśmy zachowanie się poszczególnych składników, wiemy:

1) że wszystkie demulgatory, które zawierają w postaci wolnej kwas siarkowy albo silne kwasy organiczne, tj. sulfonowe i estrowe — czyli wszystkie produkty, które zostały sporządzone z wolnych kwasów bez ich zobojętniania lub przez połowiczne ich zobojętnienie — są szkodliwe;

2) że demulgatory, które posiadają odczyn obojętny, mogą również być szkodliwe, o ile zawierają mydła kwasów estrowych. Zachodzi więc pytanie, które demulgatory są w takim razie z punktu widzenia korozji nieszkodliwe?

Ściśle biorąc, należałoby odpowiedzieć, że tylko te, które są obojętne lecz nie zawierają mydeł kwasów estrowych. Praktycznie jednak należy uważać za nieszkodliwe pod względem korozji te demulgatory, które nie zawierają w postaci wolnej kwasów mineralnych i silnych kwasów organicznych, tzn. sulfonowych i estrowych, natomiast zawierają tylko w nieznacznej ilości sole kwaśnych estrów kwasu siarkowego. Z punktu widzenia producenta oznacza to, że do wytwarzania demulgatorów powinno się stosować odpadki rafinacyjne tylko z produktów „nieskrakowanych", otrzymanych na drodze zachowawczej, a kwasowość gotowych preparatów powinno się nastawić tak, by nie wykazywały one kwaśnego odczynu wobec metyloranżu, tzn. zawierały w postaci wolnej tylko słabe kwasy organiczne, jak kwasy naftenowe, tłuszczowe, asfaltogenowe i fenole.

Stopień szkodliwości.

Biorąc pod uwagę minimalną ilość demulgatorów w stosunku do ropy, mogło by się wydawać, że sprawa korozji, jaką one mogą powodować, nie przedstawia się znów tak tragicznie. Oczywiście, że jeśli chodziło o przeróbkę ropy na kotłowych urządzeniach dystylacyjnych, to z uwagi na to, że ropa z reguły nie podlegała dodatkowemu oczyszczeniu w rafinerii, szkody, powodowane przez resztki szkodliwych demulgatorów, były nieproporcjonalnie małe w stosunku do tych, które są wywoływane np. kwasem solnym z chlorków solanki. Ale obecnie przy

systemach dystylacji rurowo-wieżowej, kiedy ropa bezwarunkowo musi być pozbawiona chlorków, zanim zostanie poddana dystylacji, sprawa demulgatorów nabiera innego znaczenia, ponieważ przy przemywaniu ropy wodą, w celu usunięcia chlorków, nie zostają usunięte resztki demulgatorów, rozpuszczone w ropie. Wymywanie omawianych związków przy pomocy wody przebiega bowiem wogóle z trudnością, a tym bardziej gdy rozpuszczalność ich w wodzie zostaje zmniejszoną wskutek zawartości elektrolitów solanki.

Zachodzi więc pytanie, w jakim stopniu minimalna ilość demulgatora, tj. 0,1—0,2%, stosowana przy oczyszczaniu ropy, może przyczyniać się do korozji? Ponieważ czyni to 10—20 kg demulgatora na wagon ropy (10 t), to w wypadku użycia np. kwasu odpadkowego niebezpieczeństwo korozji jest oczywiste, szczególnie na kopalni. Ropa nadchodząca do rafinerii zawiera często — jak już wspomniałem — do 8% solanki, więc kwas siarkowy, rozpuszczony w solance, może nawet w rafinerii okazać się szkodliwy. Jeśli zaś chodzi o organiczną część demulgatora, to ilość jej w ropie nie odbiega zbytnio od ilości dodanej do emulsji. Jeżeli bowiem założymy, że demulgator rozdziela się po 50% na obie fazy emulsji, to np. przy 50%-wej emulsji ilość substancji demulgatora rozpuszczona w ropie nie jest mniejszą od ilości demulgatora, dodanej do emulsji. Ale ponieważ każdy demulgator zawiera również neutralne składniki oleiste, rozpuszczalne w ropie oraz wodę, to ilość aktywnych składników demulgatora, rozpuszczonych w ropie, ogranicza się praktycznie do tych, które pod działaniem elektrolitów solanki ulegają koagulacji. Na podstawie przedstawionych analiz wiemy, że ilość wysalających się kwasów sulfonowych wraz z estrowymi waha się w granicach 25—30%, stąd aktywna ilość demulgatora w ropie może wynosić 0,03—0,06%. Okazało się też w rzeczywistości, że z ropy borysławskiej zawsze można przez ekstrakcję alkoholem wyosobnić omawiane resztki demulgatorów. I tak np. w ropie odstanej znaleziono kilkakrotnie około 0 003% sulfokwasów wysalających się, a np. w ropie pobranej ze spodu zbiornika ilość sulfokwasów wynosiła 0,09%. Otrzymane ekstrakty zawierały również kwasy estrowe, których mydła przy ogrzewaniu rozkładały się, wykazując odczyn kwaśny. Jeżeli weźmiemy pod uwagę nawet najmniejszą eksperymentalnie znalezioną ilość sulfokwasów, to przyjmując ich ciężar drobinowy około 200 (z uwagi na zawartość kwasów estrowych), otrzymamy, że wskutek reakcji z chlorkiem sodowym podczas dystylacji ropy może wywiązać się około 50 g *HCl*/wag. ropy. Jest to ilość pokaźna, odpowiadająca około 150 g koncentrowanego kwasu solnego, która może wywoływać widoczną korozję, jeśli zważymy, że rafinerie amerykańskie uważają dopiero ilość 17 g *HCl*/wag. ropy za ilość, którą można tolerować [9]).

Konieczność usunięcia zła.

Ponieważ demulgatory, zawierające szkodliwe składniki, przyczyniają się do korozji nietylko na kopalniach lecz również w rafineriach, przeto leży w interesie całego przemysłu naftowego, aby szkodliwe demulgatory bezwzględnie wykluczyć z techniki oczyszczania ropy. Rafinerie mogą wyłączyć z produkcji preparaty szkodliwe lecz nie usunie to możliwości stosowania w dalszym ciągu szkodliwych demulgatorów na kopalniach. Należało by więc problem ten przedyskutować i znaleźć sposób, któryby raz na zawsze uniemożliwił stosowanie środków szkodliwych, przyczyniających się do poważnych strat, jakie przemysł naftowy wskutek tego ponosi. Jeżeli nawet z Związku Sowieckim jeszcze w roku 1936 poprostu zakazano [10]) używania demulgatorów, zawierających wolny kwas siarkowy, to stosowanie tych szkodliwych środków jeszcze obecnie w polskim przemyśle naftowym, napewno nie przynosi nam zaszczytu. Sądzę więc, że byłoby wskazane, aby w tej sprawie Sekcja Rafineryjna dzisiejszego Zjazdu Naftowego uchwaliła odpowiednią rezolucję, której projekt pozwalam sobie przedstawić:

„Z uwagi na szkody, powodowane rok rocznie korozją urządzeń zarówno kopalnianych jak i rafineryjnych, do której w znacznym stopniu przyczynia się stosowanie szkodliwych demulgatorów do oczyszczania ropy, X Zjazd Naftowy uważa za konieczne wszczęcie odpowiednich kroków, któreby ten szkodliwy stan z polskiego przemysłu naftowego raz na zawsze usunęły [11])".

*

Na zakończenie poczuwam się do miłego obowiązku wyrazić podziękowanie Panu Dyrektorowi Biluchowskiemu za inicjatywę podjęcia referowanej pracy.

---

[9]) Refiner, 15, Nr 10, 466 (1937).

[10]) W. F. Niegrjejew, Nieft. Choz. 17, Nr 10, 27 (1936).

[11]) Rezolucja ta została przez Sekcję Rafineryjną przyjęta i na plenarnym posiedzeniu Zjazdu uchwalona.

Przegląd bieżącej literatury naftowej angielskiej i amerykańskiej

Laboratorium Technologii Nafty Politechniki Lwowskiej.

Zestawiła inż. Ewa PILATOWA.

XLIV

Usuwanie nieorganicznych soli z ropy naftowej. W. P. Hawthorne, H. L. Bedell, Refiner, 17, 260—270 (1938).

Opisano metody rozbijania emulsji ropnych i odsalania, stosowane w wielu rafineriach w Mid Continent. Korzystne wyniki uzyskuje się przez wielokrotne mycie ropy 3%-mi 0,3%-wego roztworu węglanu sodowego w temperaturze 95° C przez przecig 20 minut. Stwierdzono mianowicie, że soda przyspiesza i ułatwia rozbicie emulsji wody w ropie. Odstawanie ropy prowadzi się w 95° C przez 80 min. Czas odstawania zostaje skrócony do 50 minut przy zastosowaniu wypełnionych kolumn. Na tej drodze uzyskuje się usunięcie soli z ropy w 80%-tach. Dane, uzyskane w czasie badań w laboratorium, należy przy przeniesieniu na skalę techniczną zwiększyć około dwukrotnie. Dla przeprowadzenia powyżej opisanego procesu, przy instalacji przerabiającej 10 000 bls (około 160 wagonów) dziennie, potrzeba wypełnionej kolumny o pojemności 290 bls (4,5 wag.) oraz naczynia dla odstawania o pojemności 350 bls (ok. 5,5 wagona). Zużycie dzinnne wody i chemikalii dla takiego urządzenia wynosi: wody 50 000 litrów a sody około 150 kg.

Struktura smarów stałych. A. S. C. Lawrence, Inst. Petr. Technol. 24, 207—220 (1938).

Praca niniejsza jest pierwszą z zakresu badań, rozpoczętych w laboratirium koloidów Uniwersytetu w Cambridge, na temat struktury smarów stałych i półstałych, którato nazwa nie jest jednoznacznem określeniem i obejmuje różnorodne substancje pastowate o własnościach smarowniczych. Autor rozróżnia trzy rodzaje substancyj, podpadających pod nazwę smarów stałych, a mianowicie: 1) miękkie krystaliczne ciała, jak np. tłuszcze, 2) dwufazowe układy złożone z płynu i ciała stałego, jak np, masło, które jest emulsją płynnej wody rozproszonej w stałym tłuszczu, 3) zagęszczone przez dodatki oleje, które występują jako a) jednofazowe żele lub roztwory o wysokiej wiskozie lub też b) jako dwufazowe zawiesiny krystalitów mydła w oleju. Ta trzecia grupa jest przedmiotem badań autora.

Pod względem doświadczalnym badano przede wszystkim szereg roztworów soli sodowych kwasów tłuszczowych w oleju (Nujol) począwszy od laurynianu sodowego i wyższych, następnie stearyniany rozmaitych metali, oznaczając w czasie stopniowego ochładzania roztworu temperaturę tworzenia jednorodnego żelu oraz niższą od niej temperaturę przejścia żelu w formę niejednorodną, w której można niekiedy rozróżnić mikroskopowo wydzielanie się mydła.

Na podstawie tych badań stwierdzono, że układy mydło-olej mogą odpowiadać następującym trzem stanom: 1) rzeczywisty roztwór, 2) rzeczywisty żel i 3) pseudo-żel, który jest pastowatą zawiesiną drobnych kryształów. Handlowe smary odpowiadają stanowi 2 lub 3. Istnieje zdefiniowana temperatura przejścia od stanu 2 do 3, zależna od rodzaju użytego mydła oraz obecności polarnych substancji, jak kwasów tłuszczowych, wody lub gliceryny, które tę temperaturę obniżają. Smary nie są emulsjami w przeciwieństwie do tłuszczów naturalnych. Dyspersje mydeł w olejach mogą być zrealizowane przez intensywne mieszanie przy jakiejkolwiek temperaturze wyższej od temperatury przejścia i nie jest konieczne w tym celu podniesienie temperatury aż do otrzymania prawdziwego roztworu. Mechaniczne własności tych układów są uwarunkowane szczególnymi własnościami kryształów metalicznych mydeł. Te własności w silnym stopniu mogą być zmodyfikowane przez dodatek drobnych ilości kwasów tłuszczowych. Pozorna lepkość może być najlepiej obserwowaną przy użyciu wiskozymetrów, opartych na zasadzie dwóch współśrodkowych cylindrów.

Termodynamiczne własności propanu. J. D. Kemp, C. J. Egan, Journ. Chem. Soc. 60, 1521—1525 (1938).

Dla ciekłego i stałego propanu oznaczono ciepło właściwe przy stałym ciśnieniu c_p w granicach od 15° K do temperatury wrzenia, oznaczonej na 231,04° K. Temperatura topnienia propanu wynosi 85,45° K, ciepło topnienia 842,2 a ciepło parowania 4 487 cal/mol. Gęstość propanu gazowego w temperaturze 298,10° K (25° C) przy ciśnieniu 1 atm wynosi 1,8325 g/litr. W tych samych warunkach wartość entropii wynosi 64,7 cal/stopień na 1 mol propanu.

Analiza gazowych węglowodorów olefinowych. M. P. Matuszczak, Ind. Eng. Chem. Anal. 10, 354—360 (1938).

Omówiono metodę i warunki analizy mieszanin gazowych przy użyciu kwasu siarkowego, jako środka absorbującego węglowodory olefinowe. Na szeregu przykładach wykazano, jaki wpływ na dokładność analizy mają następujące

czynniki: 1) odwracalna absorpcja, 2) rozpuszczalność węglowodorów parafinowych w kwasie siarkowym, 3) wzrost rozpuszczalności węglowodorów wskutek obecności estrów kwasu siarkowego, 4) rozpuszczalność olefinów w wytrąconych produktach polimeryzacji i 5) uwalnianie gazu wskutek za silnego środka absorbującego, np. zawierającego Ag_2SO_4. W opisanej metodzie analizy, błędy powstające wskutek powyższych przyczyn dają się uniknąć, a dokładność metody wynosi około 0,2%. Dla absorpcji olefinów stosuje autor dwa rodzaje kwasu, naprzód słabszy, usuwający gros danego węglowodoru, później zaś mocniejszy dla usunięcia pozostałych resztek. Stężenia stosowanego kwasu siarkowego dla poszczególnych olefinów, są następujące:

izo-butylen	60—62%	68—70%
n-butyleny, propylen	80—82	88—90
etylen	88—90	98—100
	+ 0,9—1,0%	+ 0,4—0,5%
		Ag_2SO_4

W wypadku niskiej koncentracji olefinu wystarcza stosowanie tylko jednego rodzaju absorbensa. Załączony szkic aparatu oraz wyniki szeregu analiz ilustrują w sposób przejrzysty opisywaną metodę.

Odwodnienie i odsiarkowanie gazu ziemnego. T. S. Bacon, Oil and Gas, May 19, 1938, str. 113.

Wszystkie stosowane metody odsiarkowywania gazu polegają na wymywaniu gazu przy pomocy wodnych roztworów pewnych chemikalii, wymagają zatem późniejszego osuszania gazu. Takie osobne urządzenia dla odsiarkowywania i osuszania wydały się firmie Northern Natural Gas Co. za kosztowne i postanowiono przeprowadzić próby nad równoczesnym prowadzeniem obu procesów. Plan polegał na tym, aby środek odsiarkowujący zmieszać nie z wodą, lecz ze środkiem odwadniającym i tą mieszaniną traktować gazy w normalny sposób w skruberze. Nasycony roztwór byłby następnie ogrzany dla wypędzenia zaabsorbowanych gazów czyli dla regeneracji. Okazało się, że dwu-etyleno-glikol jest bardzo ekonomicznym i skutecznym środkiem dla odwadniania i posiada również tę zaletę, że aminy, usuwające siarkę, mieszają się z nim w każdym stosunku. Po szeregu prób wybrano, jako najodpowiedniejszą do tego celu, mieszaninę dwu-etyleno-glikolu z mono-etanolaminą. Stosowany roztwór zawiera 7—8% aminy, 75—80% glikolu i 12—16% wody. Urządzenie techniczne, stosujące tę metodę, ma zdolność przeróbczą około 790 m^3 gazu na minutę. Przez pierwsze cztery miesiące pracy przerobiono około 55 milionów m^3 gazu, przy czym straty glikolu wyniosły 720 litrów, a aminy 113 litrów. Żadnych objawów korozji ani osadzania się gumy w tym czasie nie zaobserwowano. Całkowity koszt, łącznie z opłatą licencyjną, wynosi przy tym urządzeniu około 5,3 centa amer. na 100 m^3 oczyszczonych gazów.

Temperatury wrzenia benzenu, chlorku etylenu, n-heptanu i 2, 2, 4-trójmetylopentanu oznaczone w granicach od 660 do 860 mm ciśnienia. E. R. Smith, H. Matheson, J. Res. Nat. Bureau of Standards, 20, 641 (1938).

Przy pomocy systemu ebulioskopów Świętosławskiego wyznaczono dokładnie w odniesieniu do wody dystylowanej temperatury wrzenia wyżej wymienionych związków oraz ustawiono dla nich równania typu:

$$t = t_B + a(p - 760) + b(p - 760)^2 + c(p - 760)^3$$

w których t jest temperaturą wrzenia przy ciśnieniu p, t_B jest normalną temperaturą wrzenia zaś a, b i c są stałymi dla danego związku. Uzyskane wyniki przedstawiają się następująco:

	norm. temp. wrzenia °C	dt/dp °C/mm Hg
benzen	80,094	0,04268
chlorek etylenu	83,483	0,04204
n-heptan	98,413	0,04485
2, 2, 4-trójmetylo-pentan	99,234	0,04651

Przeprowadzono również oznaczenia lotności dla mieszanin dwuskładnikowych: benzen + chlorek etylenu i n-heptan + 2, 2, 4-trójmetylopentan.

Lepkość roztworów węglowodorów. Lepkość płynnego i gazowego propanu. B. H. Sage, W. N. Lacey, Ind. Eng. Chem. 30, 829—834 (1938).

Dla zapoznania się z przepływem gazów i lekkich węglowodorów przez porowate złoża mineralne, konieczna jest znajomość lepkości tych węglowodorów w warunkach ciśnień i temperatury, panujących w złożach naftowych. Autorowie przeprowadzili oznaczenia dynamicznej i kinematycznej lepkości dla gazowego i ciekłego propanu w następujących temperaturach: 100, 130, 160, 190 i 220° F. Pomiary obejmowały zakres przegrzanej pary i cieczy aż do ciśnienia 140 atm. Szereg wykresów przedstawia zależność lepkości propanu od ciśnienia, temperatury i stanu skupienia.

Przypuszczalna struktura polimerów lekkich olefinów. A. Wachter, Ind. Eng. Chem. 30, 822—826 (1938).

Mechanizm reakcyj, przebiegających w czasie polimeryzacji lekkich olefinów na węglowodory cięższe, jest w niniejszym artykule przedmiotem rozważań autora. W normalnych warunkach polimeryzacji mogą zachodzić następujące reakcje:

1) pierwotny węglowodór olefinowy może ulec przekształceniu na izomer, w którym zmianie uległo położenie podwójnego wiązania, lub też struktura węglowego szkieletu. Takie olefiny mogą łączyć się ze sobą lub z niezmienionymi pierwotnymi drobinami olefinów;

2) każdy z polimerów może ulec izomerycznemu przekształceniu;

3) polimery pierwotne lub ich izomery mogą reagować w dalszym ciągu z pierwotnymi olefinami lub ich izomerami;

4) przekształcone produkty polimeryzacji mogą ulec depolimeryzacji z wytworzeniem różnych olefinów lekkich. Np. trimer po izomeryzacji może ulec rozpadowi na monomer i dimer, różniący się budową od dimerów powstałych bezpośrednio przez polimeryzację;

5) produkty depolimeryzacji mogą dalej podlegać reakcjom polimeryzacji.

Jak widać z powyższego, przebieg reakcji przy polimeryzacji stosunkowo prostych i lekkich olefinów może być bardzo skomplikowany, a końcowe produkty bardzo różnorodne. Różnorodność ta wynika w pierwszym rzędzie z wielkiej ilości izomerycznych połączeń olefinowych. I tak np. decen $C_{10}H_{20}$ może występować w 377 różnych postaciach izomerycznych.

Autor rozpatruje szczegółowo mechanizm powstawania dimerów i trimerów z lekkich olefinów, traktując reakcję polimeryzacji jako wysycenie podwójnego wiązania, analogiczne do wysycenia np. bromem. Tak na podstawie teorii, jak i praktyki, dochodzi autor do pewnych reguł, pozwalających na przynajmniej przybliżone ocenienie struktury drobin węglowodorów, powstających przez polimeryzację.

Chemia produktów naftowych — dawniej i obecnie. J. von Braun, J. Inst. Petr. Technol. 24, 393—406 (1938).

W referacie niniejszym omówiono rozwój poglądów na chemię ropy naftowej, spowodowany intensywnymi badaniami, prowadzonymi w tym kierunku w ciągu ostatnich kilkudziesięciu lat. Kompletne zbadanie i poznanie z chemicznego i technicznego punktu widzenia ropy naftowej wymaga odpowiedzi na następujące pytania, według których dzieli autor swój artykuł na rozdziały: 1) Jakie są składniki ropy naftowej, jak mogą być zidentyfikowane i w jaki sposób rozdzielone. 2) Jakie są fizyczne i chemiczne własności tych składników. 3) Czy i w jaki sposób znajomość zachowania się składników ropy naftowej wpływa na jej nowe zastosowania techniczne.

W rozdziale pierwszym omówiono stosowane dawniej i obecnie metody rozdziału mieszanin węglowodorowych, a to: dystylację, krystalizację, rozdział przy pomocy rozpuszczalników i przez selektywną adsorpcję. Rozdział mieszanin węglowodorów jest przy użyciu tych metod niezmiernie trudny i daje się, jak dotychczas, przeprowadzić tylko w zakresie węglowodorów lekkich (maksymalnie do 10-ciu węgli). Również i konstytucja wchodzących w skład ropy związków jest więc prawie nieznana. Autor prowadził przez szereg lat badania nad konstytucją kwasów naftenowych, chcąc na tej drodze poznać budowę przynajmniej składowych części węglowodorów naftowych. Rezultaty tych badań podane są w krótkości. W drugiej części omawia autor zdolność reakcyjną poszczególnych grup węglowodorów, proces krakingu i polimeryzacji. Jeśli chodzi o zastosowania techniczne, oparte na znajomości budowy składników ropy, to odnoszą się one specjalnie do gazów naftowych i najlżejszych frakcyj ropy. Wspomniano o reakcjach tego typu, jak otrzymywanie acetonu i gliceryny z propylenu, otrzymywanie alkoholi, chlorków itp. z lekkich węglowodorów naftowych. W ostatnich czasach przeprowadzono szereg ulepszeń technicznych, związanych z bliższym poznaniem procesów spalania i tzw. stukania w motorach.

Związek między smarnością a wiskozą olejów. A. W. Burwell, J. A. Camelford, Nat. Petr. News, Apr. 20 (1938) L. B. A. Nr 22, 1938.

Film, powstający na powierzchni metali w czasie ich smarowania, może posiadać formę ciała stałego, silnie wiskozowego lub lekko płynnego, a skład jego nie musi odpowiadać składowi chemicznemu całej masy olejowej. Przeprowadzono badania nad zachowaniem się środków o dużej smarności (oiliness agents) w kontakcie z różnymi metalami. Za podstawę służył olej biały, o wiskozie 27,5 cSt przy 100° F z dodatkiem handlowego środka zwiększającego smarność, będącego estrem nasyconego kwasu o wysokim ciężarze drobinowym. Olej ten był mieszany z 10%-mi drobno sproszkowanych metali, a mianowicie z ołowiem, miedzią, żelazem i cynkiem. Mieszanina ogrzewana była przy ciągłym mieszaniu w temp. 60° C przez 1 godz. i następnie odfiltrowana na gorąco. Liczby zmydlenia filtratów były zawsze znacznie niższe od liczb zmydlenia nietraktowanej metalem mieszaniny. Proszki metalowe były następnie ekstrahowane benzolem i czterochlorkiem węgla, a liczby zmydlenia tak otrzymanych ekstraktów wskazywały na fakt, że najbardziej aktywne składniki oleju były zatrzymane na powierzchniach metalowych, przy czym działanie to występowało najsilniej w wypadku miedzi i mieszanin miedzi z ołowiem. Dalszy dowód na orientację drobin niektórych grup polarnych na powierzchniach metalowych uzyskano z pomiarów zależności współczynnika tarcia od ciśnienia. We wszystkich wypadkach przy wysokich ciśnieniach były współczynniki tarcia wyższe dla filtratów aniżeli dla nietraktowanej mieszaniny, a niższe aniżeli dla pierwotnego oleju mineralnego. Przy niskich ciśnieniach zaobserwowano pewne nieregularności, wywołane prawdopodobnie smarnością własną oleju podstawowego. Próbując cały szereg dodatków, zwiększających smarność olejów, stwierdzili autorowie, że stopień ich działania zależy proporcjonalnie od momentu polarnego ich drobin.

Rozpuszczalność parafiny we frakcjach naftowych. A. Berne-Allen, T. L. Work, Ind. Eng. Chem. 30, 806—812 (1938).

W badaniach niniejszych posłużono się parafiną handlową, o następujących temperaturach topnienia: 49,9, 52,8, 55,6, 60,3, 64,4° C. Dla do-

kładnej identyfikacji parafiny zmodyfikowano metodę oznaczania temperatur topnienia, wyznaczając je z krzywej stygności (tak jak przy kryoskopowym oznaczaniu ciężaru drobinowego). Ciężary drobinowe wynoszące od 323 do 408 wyznaczono metodą ebulioskopową i porównano z danymi z literatury. Jako rozpuszczalników użyto 9-ciu frakcyj naftowych o ciężarze gatunkowym od 0,722 do 0,812 i ciężarach drobinowych od 83 do 198. Najlżejsza frakcja posiadała granice wrzenia 38—116° C, najcięższa zaś 230—280° C. Wszystkie frakcje były praktycznie wolne od węglowodorów aromatycznych. Rozpuszczalność parafiny wyznaczano na podstawie punktów zmętnienia. Znaną ilość parafiny rozpuszczano na gorąco w znanej ilości rozpuszczalnika, po czym roztwór schładzano aż do temperatury zmętnienia, charakteryzującej stan nasycenia dla danego stosunku parafiny do rozpuszczalnika. Wyznaczając dla każdego rodzaju parafiny i rozpuszczalnika kilka takich temperatur, otrzymano przedstawione na wykresie semilogarytmicznym pęki równoległych prostych, obrazujących zależność rozpuszczalności od temperatury. Jednakowe nachylenie tych prostych wskazuje na fakt, że ze wzrostem temperatury o 5,4° C rozpuszczalność parafiny się podwaja. Równocześnie charakterystycznym jest bardzo zjawisko, że przy wzroście temperatury topliwości o 5,4° C, rozpuszalność maleje dwukrotnie. Zależność rozpuszczalności parafiny od średnich temperatur wrzenia rozpuszczalników przedstawia się również w postaci linij prostych dla każdego rodzaju parafiny. Linie te, przedłużone ku rozpuszczalności zero, przecinają się w punkcie o hypotetycznej temperaturze wrzenia wynoszącej 377° C. Na podstawie tych danych ustawiono następujące równania, charakteryzujące rozpuszczalność parafiny w nasyconych niearomatycznych frakcjach naftowych:

$$Y = -0{,}3367 \;.\; (X) \;.\; 1{,}1357^{\,n-t)} + 377$$

lub

$$X = (1120 - 2{,}97 \;.\; Y) \;.\; 1{,}1357^{(m-t)}$$

w których:

X — oznacza ilość gramów parafiny w 100 cm^3 rozpuszczalnika,
Y — oznacza średnią temperaturę wrzenia rozpuszczalnika,
m — oznacza temperaturę topliwości parafiny w °C,
t — oznacza temperaturę rozpuszczania w °C.

Równania te spełniają się bardzo dobrze w następujących warunkach: Y od 60 do 300° C, m — od 45—70° C, zaś t — od 0° C do 10° C poniżej temperatury topn.

W dalszym ciągu pracy wyznaczono współczynnik temperaturowy rozpuszczalności:

$$K = \frac{d \log Y}{d\, t}$$

który dla badanych frakcyj wynosił 0,0556, dla benzolu 0,0787, toluolu 0,0627, ksylolu 0,0627. Dla celów odparafinowywania najlepiej się nadają rozpuszczalniki o stosunkowo wysokim K.

Jeżeli rozpuszczalność parafiny wyrażona będzie w procentach molarnych, to dla danej parafiny będzie ona dla wszystkich 9-ciu stosowanych rozpuszczalników jednakowa. Również jednakowa jest rozpuszczalność wszystkich rodzajów parafiny w temperaturze niższej o równą ilość stopni od temperatury topnienia.

Rafinacja olejów. Bataafsche Petr. Mij. Dutch. Pat. 42 084.

Wysokowrzące rozpuszczalniki takie, jak furfurol lub fenol, pozostałe w oleju po selektywnej rafinacji, usuwa się z nich przez ekstrakcję niskowrzącym, nie zawierającym wody rozpuszczalnikiem, jak np. płynnym SO_2.

Dodatki obniżające stygność olejów. Standard, Pat. Brit. 479,479, Feb. 7, 1938.

Substancje, służące jako dodatki dla obniżania stygności olejów smarowych, otrzymuje się przez poddanie łagodnym cichym wyładowaniom elektrycznym materiału syntetycznego, otrzymanego przez kondensację węglowodorów parafinowych z aromatycznymi (np. przez kondensację chlorowanej parafiny z naftalenem w obecności chlorku glinowego). Lepkość produktu wzrasta pod wpływem wyładowań elektrycznych, prowadzonych w obecności wodoru, tlenku węgla, gazu ziemnego, gazu wodnego i tp., od 1 do 100% w stosunku do produktu wyjściowego.

Ekstrakcja rozpuszczalnikami olejów do motorów Diesla. C. G. Dryer, J. A. Chenice, G. Egloff, J. C. Morrell, Ind. Eng. Chem. 30, 813—821 (1938).

Tematem niniejszej pracy było badanie wpływu ekstrakcji przy pomocy różnych rozpuszczalników na własności zwykłych i krakowych olejów do motorów Diesla. Jako rozpuszczalniki zastosowano furfurol w temperaturze pokojowej i bezwodnik siarkawy w temperaturze — 34° C. Ten ostatni okazał się dużo silniej selektywnym rozpuszczalnikiem od furfurolu. Otrzymane rafinaty, przy niezmienionych innych własnościach, wykazywały podwyższone liczby cetenowe oraz zwiększoną wrażliwość na dodatki takich substancyj, jak nadtlenek acetonu. Wpływ rafinacji jest w wypadku olejów krakowych dużo silniejszy niż w wypadku dystylatów, otrzymanych z tych samych rop. Ekstrakty o niskich punktach anilinowych, wskazujących na dużą zawartość aromatów, mogą według autorów mieć zastosowanie jako rozpuszczalniki lub jako dodatki do paliw przeciwstukowych.

Przeprowadzono również badania nad hydrogenacją olejów do motorów Diesla i stwierdzono, że na tej drodze można uzyskać wysokowartościowe oleje. Trudność polega jedynie na tym, że zawierające z reguły siarkę oleje, nawet przy zmianie katalizatora trudno bardzo podlegają uwodornieniu.

Polimeryzacja długo-łańcuchowych olefinów na oleje smarowe. Shell Dev. Co., Pat. U. S. A. 2, 117, 498, May 17, 1938.

Proces polimeryzacji długo-łańcuchowych olefinów, typu powstającego przy krakingu parafiny w fazie parowej, polega na prowadzeniu reakcji w obecności 2—10% chlorku glinowego (licząc na olefiny) oraz 2—20% wody (licząc na użyty chlorek glinu). Otrzymany produkt posiada wyższą wiskozę i mniejszą liczbę bromową aniżeli produkt otrzymany w tych samych warunkach reakcji lecz bez dodatku wody.

WIADOMOŚCI BIEŻĄCE

Zamiast wieńca na trumnę śp. Prezesa Chłapowskiego złożyli na Fundusz Zapomogowy Krajowego Towarzystwa Naftowego, przeznaczony na udzielanie wsparć starym bezrobotnym nafciarzom i ich rodzinom:

P. F. O. M. „Polmin"	zł 200
Dyr. Wit Sulimirski	„ 30

Konferencja w sprawie zaopiniowania projektu rozporządzenia wykonawczego do ustawy o ulgach inwestycyjnych odbyła się w Związku Izb Przemysłowo Handlowych w Warszawie dnia 12 sierpnia br. Na konferencji omówiony został szczegółowo projekt rozporządzenia opracowany przez Ministerstwo Skarbu. W ciągu konferencji uwzględnione zostały w całości poprawki do projektu rządowego, dotyczące ulg obejmujących przemysł naftowy, a zgłoszonych przez reprezentantów Izby Przemysłowo Handlowej we Lwowie.

Ropa w Wielkopolsce. W ostatnich czasach pojawiło się w prasie codziennej mnóstwo niezmiernie optymistycznych notatek na temat istnienia, a nawet odkrycia złóż ropnych w Wielkopolsce i na Pomorzu.

W sprawie tej opublikowana została notatka w „Polsce Zbrojnej" pt. „W sprawie informacyj o poszukiwaniach geologicznych i górniczych", której autorem jest prof. K. Bohdanowicz, dyrektor Państw. Instytutu Geologicznego.

Omawianą notatkę cytujemy poniżej w dosłownym brzmieniu:

W sprawie informacyj o poszukiwaniach geologicznych i górniczych. W jednym z pism słuszną czytamy uwagę, że w „ostatnich dniach" zwiększyła się ilość wiadomości na temat nowych fantastycznych skarbów naturalnych. Pismo to wypowiada pogląd, iż byłoby wskazane, aby Państwowy Instytut Geologiczny prostował fałszywe informacje, a co jakiś czas rzeczowo informował prasę o przeprowadzonych badaniach i dokonanych odkryciach.

Przewracamy stronę tegoż dziennika i znajdujemy tam pod rewelacyjnym tytułem: „Nafta w Wielkopolsce — Pomyślne wyniki próbnych wierceń" — informację z Poznania o stwierdzeniu około Barcina istnienia złóż ropy, od odkryciu tam złoża soli potasowej i glinki kaolinowej.

Gdyby Państwowy Instytut Geologiczny został zapytany czy informacja powyższa jest zgodna z prawdą, dałby obowiązkową odpowiedź jednym słowem: „nie". Nie można natomiast wymagać od Instytutu argumentowanego prostowania takich informacji, a tym bardziej rzeczowych komunikatów o badaniach i ich wynikach. W lokalnej prasie amerykańskiej jest więcej, niż w naszej „fantastycznych wieści" o odkryciu złota, ropy itd., lecz tam nikt nie wymaga sprostowań od państwowej lub stanowej służby geologicznej; tam obywatel zainteresowany takimi informacjami sam zwraca się do odpowiedniej służby z zapytaniem: ile jest w tym prawdy? Z drugiej strony fachowa prasa, którą na ogół nie interesuje się przeciętny czytelnik dzienników, jest dobrym źródłem sprawdzonych informacyj, zaczerpywanych w Stanach Zjedn. od geologicznych placówek rządowych, stanowych i prywatnych.

Publiczność z łatwością uwierzy w istnienie nieodkrytych skarbów ropnych Wielkopolski, jeżeli prasa systematycznie zamieszcza głosy entuzjastów naftowych o szerokim rozprzestrzenieniu śladów i przejawów ropy w jeziorkach i kałużach gdzieś około Kcyni, Tucholi itd. Trudniej jednak publiczność przekonać, iż rzekome ślady na wodach w Wielkopolsce są wynikiem naturalnej reakcji alkalicznych związków na tłuszcze zwierzęce i roślinne, powstające przez gnicie w osadach na dnie takich stojących wód, — że takie naturalne „bańki mydlane" powstają przy wydzielaniu się gazu błotnego w czasie poruszenia dna tyczką i również prędko znikają po zetknięciu się z powietrzem na powierzchni wody — że w stojących wodach z przewagą kwaśnych humusowych związków takie bańki mydlane na ogół nie występują. Naiwna, chociaż w złym amerykańskim stylu, reklama nie przekona ludzi rozumiejących się na rzeczy. Taką też wręcz szkodliwą reklamą jest, kiedy w tychże okolicach na podstawie zupełnie innych przesłanek prowadzone są badania dla wyjaśnienia niewidocznej geologicznej budowy podłoża. I tak np. pierwsza właściwa poszukiwawcza robota geologiczna zyskuje w tych przypadkach, w przekonaniu publiczności, potwierdzenie słusz-

ności przewidywań miejscowych poszukiwaczy. Toteż pomału zaczyna się nawet spekulacja terenami, a w razie ujemnych wyników robót poszukiwawczych ci sami poszukiwacze podejmą krzyki o zaprzepaszczeniu naszych bogactw, o sabotażu itd.

Dodać tu należy, że według górniczego aforyzmu „ropa jest na końcu świdra", a praca świdra jest, niestety, bardzo kosztowna. Oczywiście, że należy szerzyć wszelkimi sposobami „poczucie liczby i miary", jednym zaś z tych sposobów winno być krzewienie poczucia odpowiedzialności w podawaniu informacyj prasowych.

Dyr. Państw. Inst. Geolog.
Prof. inż. K. Bohdanowicz

PRZEGLĄD ZAGRANICZNY

Spadek konsumcji spirytusu napędowego

Po wieloletnim, nieprzerwanym i silnym wzroście, wykazuje krzywa konsumcji spirytusu napędowego w Europie w ubiegłym roku po raz pierwszy poważny spadek. Całkowita konsumcja alkoholu na cele napędowe, wynosząca w r. 1936 nieco więcej niż 510 000 ton, zmniejszyła się w ubiegłym roku o 136 000 ton, czyli o 21%.

Fakt ten nie stanowi niespodzianki, jeśli się zważy, że w krajach, które wytwarzały najwięcej spirytusu na cele napędowe, a więc we Francji i w Niemczech, dawały się odczuć coraz bardziej w ciągu ostatnich trzech lat trudności w prowadzeniu polityki mieszanek spirytusowych w dotychczasowym zakresie.

Udział spirytusu napędowego w spożyciu lekkich paliw motorowych w r. 1937 przedstawia zamieszczona tabela.

Kraj	Spożycie spirytus (w tonach)	Spożycie lekkie paliwa (w tonach)	% spirytusu w ogólnym zużyciu
Niemcy	210 000	2 640 000	8,0
Francja	153 400	2 827 000	5,4
Czechosłowacja	50 600	220 000	23,0
Italia	37 000	483 500	7,6
Anglia	16 000	4 840 000	0,3
Szwecja	15 200	503 200	3,0
Węgry	10 500	69 100	15,2
Polska	8 000	98 200	8,1
Jugosławia	3 800	30 200	12,6
Austria	2 300	146 300	1,6
Łotwa	2 200	19 400	11,1
Litwa	1 300	5 700	22,7
Łącznie:	510 300	11 882 600	4,3

Z wymienionych w tabeli krajów Anglia, Szwecja i Polska nie wprowadziły u siebie ustawowego przymusu stosowania mieszanek spirytusowych, podczas gdy Łotwa cofnęła w roku 1937 przedtem wydane zarządzenia przymusowe, ze względu na zbyt szczupłe ilości spirytusu, którymi rozporządza.

Powodem tak znacznego spadku stosowania spirytusu do celów napędowych jest niewątpliwie ugruntowanie się przekonania, iż stosowanie spirytusu do celów napędowych jest rzeczą nieekonomiczną z punktu widzenia ogólnogospodarczego. Ilość okrągło 500 000 ton spirytusu napędowego, zużyta w r. 1937 w Europie, kosztowała konsumentów i rządy poszczególnych państw kwotę ponad 450 milionów złotych w postaci wyższych cen paliwa, bezpośrednich subwencyj ze strony państwa i ubytku w podatkach. Widzimy też, że nie ma kraju, w którym spirytus napędowy mógłby się obyć bez wysokich subwencyj lub preferencyj podatkowych. Dalsze jego stosowanie do mieszanek napędowych wydaje się więc z punktu widzenia celowości akcją wartości problematycznej.

Wytwórczość i zużycie produktów naftowych w roku 1937

W czasopismach amerykańskich ogłoszone zostały dane cyfrowe, opracowane przez znanych statystyków V. R. Garfiasa, R. V. Whetsela i J. W. Ristori, dotyczące wytwórczości i zużycia produktów naftowych w roku 1937. Dane te drukujemy poniżej w przeliczeniu z amerykańskich miar objętościowych na metryczne miary wagowe, podając je w wykazie w cyst. po 10 ton.

Tabela 1.

Wytwórczość i spożycie światowe produktów naftowych oraz pokrewnych materiałów pędnych [1]).

Rok	Produkcja (cystern)	Zużycie (cystern)
1932	18 000 000	18 000 000
1933	20 000 000	19 000 000
1934	21 000 000	20 000 000
1935	23 000 000	22 000 000
1936	25 000 000	24 000 000
1937	28 000 000	25 000 000

[1]) Termin „pokrewne materiały pędne" obejmuje również benzol, gazolinę i alkohol używane do napędu motorów.

Tabela 2.

Zużycie światowe produktów naftowych oraz pokrewnych materiałów pędnych (w tys. cystern)

Kraj	Benzyna motorowa	Nafta	Olej gaz. i opał. wy	Oleje smarowe	Inne produkty	Razem
Stany Zjednoczone	6 050	708	6 320	342	1 780	15 200
Rosja	281	528	915	131,5	274	2 129,5
Anglia	503	85,0	392	52,9	59,0	1 091,9
Francja	292	21,9	246	32,9	64,5	657,3
Kanada	246	7,7	200	51,5	59,0	564,2
Niemcy	234	29,0	243	18,6	33,6	558,2
Japonia	122	25,8	236	35,7	37,1	456,6
Argentyna	73,7	15,5	229	4,3	20,6	343,1
Meksyk	42,1	12,9	215	4,3	23,2	297,5
Włochy	60,8	11,6	162	12,9	23,3	270,6
Holenderskie Indie Zach.	2,1	0,4	193	0,6	59,0	255,1
Indie Brytyjskie	31,0	89,5	58,6	15,0	19,2	213,3
Australia	87,7	16,7	51,5	6,4	13,7	176,0
Rumunia	8,2	12,9	128,6	2,9	20,6	173,2
Holenderskie Indie Wsch.	17,6	25,1	87,2	3,6	20,6	154,1
Holandia	41,0	25,8	50,1	5,7	13,7	136,3
Iran	6,3	13,9	70,0	4,6	28,8	123,6
Szwecja	46,8	11,6	41,5	5,7	9,6	115,2
Wenezuela	7,6	0,4	18,6	0,6	86,5	113,7
Brazylia	31,6	11,0	60,0	3,6	1,4	107,6
Chiny	11,7	32,2	41,5	4,0	4,9	94,3
Belgia	53,8	4,8	18,6	6,2	7,3	90,7
Unia Afryki Południ.	44,5	5,5	25,6	3,7	4,4	83,7
Dania	31,6	9,0	30,0	5,0	2,7	78,3
Egipt	8,8	23,4	35,2	2,1	5,9	75,4
Kuba	6,1	0,9	57,2	0,6	1,6	66,4
Norwegia	18,7	6,4	35,8	2,1	2,7	65,7
Trinidad	1,4	0,8	58,6	0,4	4,3	65,6
Hiszpania	33,9	2,6	24,3	1,4	2,7	64,9
Nowa Zelandia	35,1	2,7	18,3	1,6	2,9	60,6
Filipiny	12,6	8,0	36,8	1,3	1,9	60,6
Malaje Brytyjskie	11,7	4,3	40,0	1,7	2,7	60,4
Irak	4,3	3,0	32,9	0,9	11,0	52,1
Chile	7,1	0,8	39,0	1,0	0,5	48,4
Wyspy Hawajskie	12,3	1,9	30,4	1,0	1,0	46,6
Szwajcaria	19,9	2,6	18,6	2,1	1,4	44,6
Czechosłowacja	21,3	8,1	8,0	3,9	0,7	42,0
Austria	11,3	3,9	18,3	2,3	2,2	38,0
Strefa Kanału Panamskiego	1,4	0,4	35,2	0,3	0,5	37,8
Peru	6,9	2,7	22,9	0,4	4,4	37,3
Urugwaj	7,8	0,8	27,4	0,6	0,5	37,1
Polska	7,0	12,9	6,4	4,3	6,2	36,8
Grecja	7,0	2,2	20,0	0,9	1,0	31,1
Irlandia	14,0	6,7	3,9	1,0	2,7	28,3
Alger	12,3	4,9	5,7	1,0	2,3	26,2
Węgry	6,9	6,2	9,1	1,6	1,5	25,3
Porto Rico	6,1	0,9	15,2	0,4	0,5	23,1
Finlandia	9,4	7,6	1,6	1,6	1,5	21,7
Portugalia	7,1	5,4	4,1	0,9	1,0	18,5
Maroko Francuskie	9,6	1,3	1,6	0,6	1,9	15,0
Inne kraje	84,2	77,3	355	16,0	39,8	572,3
Razem	8 710,3	1 903,0	10 994,3	806,2	2 772,0	25 185,8